

München, 1960

**Zur Kenntnis und Darstellung von
Isothiocyanaten, Isocyaniddichloriden
und β,β,β -Trichloräthyliden-Aminen**

Alexander Friedrich Dellmeier



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554012_0081

ZUR KENNTNIS UND DARSTELLUNG VON ISOTHIOCYANATEN,
ISOCYANID-DICHLORIDEN UND β,β,β -TRICHLORÄTHYLIDEN-AMINEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Alexander Friedrich Dellmeier

aus

München

Februar 1960



5349/60

Berichterstatter: 1. Professor Dr. Erich SCHMIDT
2. Professor Dr. Rolf HUISGEN

Tag der mündlichen Prüfung: 25. 5. 60

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meiner liebsten Mutter und meinem Vater (†)

Vorliegende Dissertation entstand unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Erich Schmidt im Institut für organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Mai 1956 bis Dezember 1959.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Erich Schmidt,

darf ich an dieser Stelle für die mir stets hilfsbereite Unterstützung besonders herzlich danken.

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen, Direktor des Instituts für organische Chemie, bin ich für das gezeigte Interesse an meinem Studiengang und die Förderung meiner Ausbildung ebenfalls sehr dankbar.

	Seite
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	2-4
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	2-38
I. ISOTHIOCYANATE	2
1) 2.2.4-Trimethylpentan-isothiocyanat-(4) (tert. Octyl-iso-	
thiocyanat)	2
2) Isocamphan-isothiocyanat-(2)	5
II. ISOCYANID-DICHLORIDE	11
1) Phenyl-isocyanid-dichlorid	11
2) Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid	11
3) Isocamphanyl-isocyanid-dichlorid	14
4) Tert. Octyl-isocyanid-dichlorid	16
III. UMSETZUNG DER ISOCYANID-DICHLORIDE (z.B. Cyclohexyl-	
isocyanid-dichlorid) MIT PRIM., SEK. UND TERT. ALKOHOLEN	17
1) Cyclohexyl-methylurethan	17
2) Cyclohexyl-isopropylurethan	18
3) Cyclohexylamin-hydrochlorid	18
IV. HYDROLYSE DER ISOCYANID-DICHLORIDE (z.B. Isocamphanyl-	
isocyanid-dichlorid u. tert. Octyl-isocyanid-dichlorid) MITTELS	
CHLORWASSERSTOFFSÄURE ZU HYDROCHLORIDEN	20
1) 2-Amino-camphan-hydrochlorid	20
2) 2-Amino-camphan	21
3) Tert. Octylamin-hydrochlorid	21
V. β, β, β -TRICHLORÄTHYLIDEN-AMINE	25
1) β, β, β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin	25
2) β, β, β -Trichloräthyliden-tert. octylamin	28
3) β, β, β -Trichloräthyliden-butylamin (n)	29
4) β, β, β -Trichloräthyliden-tert. butylamin	29
5) β, β, β -Trichloräthyliden-isopropylamin	30
6) β, β, β -Trichloräthyliden-dodecylamin	31
VI. N-FORMYL-AMINE	33
1) N-Formyl-cyclohexylamin	33
VII. BEMERKUNGEN ÜBER DIE GRÖSSE DES INKREMENTS $-N=CH \cdot CCl_3$	35
VIII. ANHANG	36
1) Isocamphan-isothiocyanat-(2)	36
2) Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid	37
3) Isocamphanyl-isocyanid-dichlorid	37
4) Tert. Octyl-isocyanid-dichlorid	37
5) 2-Amino-camphan-hydrochlorid	38
Tabellen	39-40
Literaturverzeichnis	41

THEORETISCHER TEIL

I.

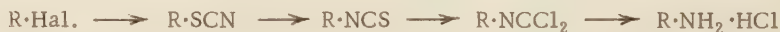
A) Bekanntlich wird tert. Butyl-isothiocyanat ¹⁾ aus tert. Butyl-rhodanid nach dessen Umlagerung mittels Katalysatoren bei gewöhnlicher Temperatur bereitet ²⁾ Nach diesem Verfahren können auch 2. 2. 4-Trimethylpentan-isothiocyanat-(4) (tert. Octyl-isothiocyanat) und das ebenfalls bekannte Isocamphan-isothiocyanat-(2) aus den zugehörigen Rhodaniden dargestellt werden. In diesen Verbindungen und im tert. Butyl-rhodanid haftet die NCS-Gruppe an einem tertiär gebundenen Kohlenstoff.

Die verwendeten Rhodanide sind nach jeweils befriedigender Umsetzung von Ammoniumrhodanid mit 4-Chlor-2. 2. 4-trimethyl-pentan und 2-Chlor-isocamphan erhältlich.

Die erwähnten und auch andere Isothiocyanate, deren SCN-Gruppe an einem aliphatischen Kohlenstoff haftet, werden ³⁾ durch Chlor in Isocyanid-dichloride verwandelt, für deren Darstellung ein besonderes Verfahren beschrieben wird.

Nach Behandlung von tert. Octyl- und Isocamphan-yl-isocyanid-dichlorid mit konz. Chlorwasserstoffsäure, in Äther gelöst, erhält man unmittelbar die kristallisierten Hydrochloride vom tert. Octylamin sowie vom 2-Amino-camphan in jeweils ergiebiger Menge ⁴⁾⁵⁾.

Diese Darstellung von Hydrochloriden primärer Amine durch mittelbare Substitution von Chlor durch die Amino-Gruppe gemäss



kann bisweilen empfehlenswert sein, wenn Halogenverbindungen für eine zweckdienliche Bereitung von Isothiocyanaten geeignet sind.

1) Tert. Butyl-isothiocyanat wird zur Bereitung der Thioharnstoffe

$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NHC}(\text{S}) \cdot \text{NHR}$, somit auch für die Darstellung der beständigen Carbo-diimide $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{NCN} \cdot \text{R}$ verwendet.

Vgl. Liebigs Ann.Chem. 560, 222 ff (1948); 571, 84 ff (1951); 612, 18 ff (1958).

2) E. Schmidt, W. Striewsky, M. Seefelder und F. Hitzler, Liebigs Ann.Chem. 586, 193 (1950).

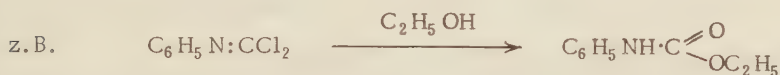
3) Bisher wurden nur Isocyanid-dichloride aus aromatischen Isothiocyanaten und Chlor bereitet: E. Sell und G. Zierold, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1228 (1874); M. Dennstedt, Ber. dtsch. chem. Ges. 13, 232 (1880); J. U. Nef, Liebigs Ann. Chem. 270, 284 (1892); R. S. Bly, G. A. Perkins und W. L. Lewis, Am. Soc. 44, 2899 (1922); G. M. Dyson und Th. Harrington, J. chem. Soc. (London) 1940, 193 ff; 1942, 150, 374.

Man könnte erwägen, ob nicht die bisherigen Verfahren zur Bereitung von primären Aminen mit einem tertiär gebundenen Kohlenstoff genügen; indes misslingt bekanntlich deren Darstellung aus den zugehörigen Halogenverbindungen nach dem bewährten Verfahren von S.GABRIEL, und die RITTER-REAKTION



ist insonderheit für die Bereitung von 2-Amino-camphan⁵⁾ nicht hinreichend zweckdienlich.

B) Die bekannte Umwandlung aromatischer Isocyanid-dichloride⁶⁾ durch Äthanol in N-monosubstituierte Carbamidsäure-ester



wird auch nach der Einwirkung von Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid auf Äthanol sowie Propanol-(2) beobachtet.

-
- 4) Die Darstellung dieser Amin-hydrochloride aus den Isothiocyanaten ist nach bisherigen Verfahren unbefriedigend z.B. mit Chlorwasserstoffsäure: S.Gabriel und G.Eschenbach, Ber. dtsch. chem. Ges. 30, 1125 (1897); M.T.Leffler, Org. Synth. 18, 5 (1938); vgl. E.Schmidt, W.Striewsky, M.Seefelder und F.Hitzler, Liebigs Ann. Chem. 568, 195 (1950) Anm. 19 oder mit Ameisensäure: W.Glud, J. chem. Soc. (London) 103, 941 (1913); E.Schmidt und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 568, 195 (1950). Erwähnt sei, dass Alkalien in wässriger Lösung aliphatische Isothiocyanate in N.N-disubstituierte Thioharnstoffe verwandeln: E.Schmidt, W.Striewsky, M.Seefelder und F.Hitzler, Liebigs Ann. Chem. 568, 195 (1950) Anm. 19; vgl. die Darstellung von N-N-Di-(tert.-Octyl)-thioharnstoff in der Firmenschrift t-Alkyl Primary Amines S. 44 der Rohm u. Haas Company, Philadelphia.
- 5) 2-Amino-camphan blockiert die Ganglien des Sympatikus und wird unter dem Handelsnamen "MEKAMYLAMIN" zur Therapie der Hypertension in grossem Umfang verwendet.
Vgl. Z.J.Vedělek u. M.Protiva, sděleni: Chem. listy 52, 2370 (1958) (Lit. 19-27).
- 6) Vgl. E.Sell und G.Zierold, Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1232 (1874); G.Lachmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 12, 1349 (1879); G.M.Dyson und Th.Harrington, J. chem. Soc. (London) 1942, 151.

Indes ist bemerkenswert, dass Isocyanid-dichloride von tert. Butanol ebenso wie von Chlorwasserstoffsäure in die Hydrochloride von primären Aminen gespalten werden können.



II.

Bekanntlich erhält man nach der Einwirkung von 1 Mol Chloral auf 1 Mol primäres aromatisches Amin oder 1 Mol Aminosäure im Sinne der Gleichung

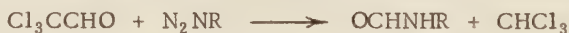


die zugehörigen β, β, β -Trichlor-äthyliden-Verbindungen⁷⁾.

Die Darstellung derartiger Verbindungen bei Verwendung von primären aliphatischen oder cycloaliphatischen Aminen gelingt nach vorliegenden Untersuchungen in befriedigender Ausbeute, wenn 2 Mol Chloral und 1 Mol Amin, beispielsweise Cyclohexylamin, gewählt werden:



Die bekannte Umsetzung von 1 Mol Chloral mit 1 Mol aliphatischen Amin zu dessen Formyl-Verbindung



wird als die bisher zweckdienlichste Darstellung von Formylamiden⁸⁾ bestätigt.

7) Vgl. St. C. Dorman, US. Patent 2468593 vom 26. 4. 1949; C. Paal und E. Laudenheimer, Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2970 (1892); A. S. Wheeler, J. Am. Chem. Soc. 30, 136 (1908); A. S. Wheeler und Stroud Jordan, J. Am. Chem. Soc. 31, 937 (1909); W. T. Sumerford und D. N. Dalton, J. Org. Chem. 9, 81 (1944); M. Bergmann, H. Ensslin und L. Zervas, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 1042 (1925); R. Heiss, Dissertation München, 1957.

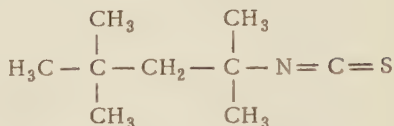
8) Vgl. A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 5, 240 (1872); H. Wieland und E. Dorner, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 404 (1930); H. Wieland und Ch. Hasegawa, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2616 (1931); IG Farbenindustrie, D. R. P. 454459 vom 28. 6. 1925 (C. 1928, I, 2540); F. F. Blicke und Chi-Jung Lu, J. Am. Chem. Soc. 74, 3933 (1952).

EXPERIMENTELLER TEIL

I. ISOTHIOCYANATE

1) 2.2.4-Trimethylpentan-isothiocyanat-(4)

(tert. Octyl-isothiocyanat)



Mol.-Gew.: 171.3

Wird nach der von W. Fischer (Lit. 1) beschriebenen Methode obiges Senföl hergestellt, dann erhält man beim dort angegebenen 2 Mol-Ansatz eine Ausbeute von 263 g (= 69.42% d. Th.) mit einem nicht unbeachtlichen Vorlauf, der Chlor enthält. Daraus schlossen wir, dass das tert. Octyl-chlorid nicht restlos umgesetzt sein konnte und verbesserten dieses Verfahren wie folgt:

In einer 1-Ltr. - Flasche werden 1 Mol (= 148.7 g) tert. Octyl-chlorid mit 1.2 Mol (= 91.5 g) fein zerriebenem, im Exsiccator getrockneten, reinen Ammonium-rhodanid, 20 g wasserfreiem Zinkchlorid, 10 ccm Wasser und 250 g Glasperlen (Durchmesser 5 mm) ohne Zusatz von Methylenchlorid 144 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Nun erst fügt man 200 ccm Methylenchlorid hinzu, dekantiert ab und schüttelt den in der Flasche verbliebenen Bodenkörper nochmals 3 Stunden mit 100 ccm Methylenchlorid und dekantiert erneut ab. Den Rückstand in der Flasche filtriert man ab, legt das Filter in eine Glasfilternutsche G1 und spült öfter mit wenig Methylenchlorid den Bodenkörper aus. Die Methylenchlorid-Auszüge vereinigt man im Scheidetrichter, wäscht sie dreimal mit 250 ccm Wasser neutral und trocknet über Nacht über Calciumchlorid.

Es hat sich hier als unzweckmässig erwiesen, den Bodenkörper mit Wasser zu behandeln, da er darin weitgehend unlöslich ist.

Die Methylenchlorid-Phase wird am folgenden Tag in eine trockene 1-Ltr. - Flasche filtriert, einmal mit 50 ccm Methylenchlorid nachgewaschen, nochmals 20 g wasserfreies Zinkchlorid zugesetzt und 72 Stunden zwecks vollständiger Umlagerung in das Isothiocyanat geschüttelt. Sodann werden 200 ccm Wasser zugegeben, das Ganze im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Schicht zweimal mit 50 ccm Methylenchlorid ausgezogen, zum Abschluss mit zweimal 200 ccm Wasser neutral gewaschen und wieder während der Nacht über Calciumchlorid getrocknet. Am darauffolgenden Tag wird das Methylenchlorid in einen 500 ccm Claisenkol-

ben, in dem sich 5 g Kupferwolle befinden, vom Chlorcalcium abfiltriert, mit wenig Methylenchlorid nachgewaschen und das Lösungsmittel bei Normaldruck und Wasserbadtemperatur weitgehend abdestilliert. Vor der eigentlichen Wasserstrahl-Vacuumdestillation werden nochmals 5 g frische Kupferwolle in den Kolben gebracht und dann das tert. Octyl-isothiocyanat in eine eisgekühlte Vorlage überdestilliert. In einem mechanisch gerührten Ölbad von ca. 100° beträgt der Sdp. 84-86°/10 mm, die Ausbeute 135 g (= 77.6% d. Th.) an farblosem Produkt, praktisch ohne Vorlauf.

$$n_D^{20} = 1.4871$$

$$d_4^{20} = 0.90695.$$

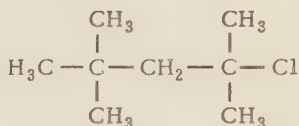
Beim 2-Mol-Ansatz gelangen unter den gleichen Bedingungen 2 Mol (= 297.4 g) tert. Octyl-chlorid, 2.4 Mol (= 183 g) Ammonium-rhodanid, 40 g Zinkchlorid, 32 ccm Wasser und 250 g Glasperlen zum Einsatz. Die Schütteldauer beträgt ebenfalls 144 Stdn. Zur vollständigen Umlagerung sind 40 g Zinkchlorid nötig. Die weitere Aufbereitung geschieht analog dem vorher Gesagten. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels sind hier zunächst 10 g, bei der eigentlichen Destillation erneut 10 g frische Kupferwolle erforderlich. Bei gleichem Siedepunkt ergibt dieser Versuch 263 g (= 75.59% d. Th.) an tert. Octyl-isothiocyanat.

Neben W. Fischer (Lit. 1) beschreiben auch J. Houben-Weyl (Lit. 2) die Darstellung des tert. Octyl-Senföles.

2. 2. 4-Trimethyl-chlorpentan-(4)

(Tert. Octylchlorid)

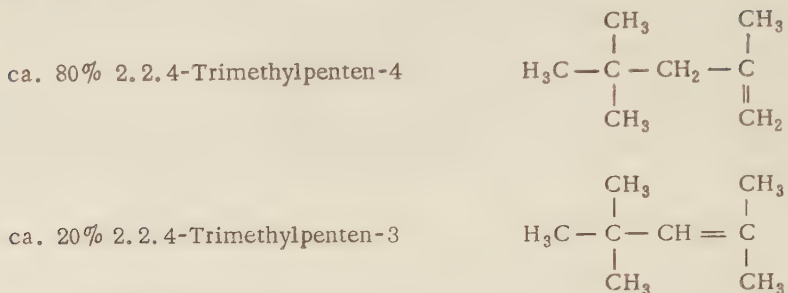
Mol. - Gew. : 148.7



In 1040 g techn. Diisobuten, befindlich in einer 2-Ltr.-Flasche, wird unter guter Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung und häufigem Umschütteln des Reaktionsgefäßes, ein kräftiger, trockener Chlorwasserstoff-Strom eingeleitet. Nach 20 Stdn. ist die Reaktion beendet. Die Vollständigkeit der Umsetzung kann nur bis zu einem gewissen Grad an den öfters zu ziehenden Proben festgestellt werden, da am Endpunkt der Reaktion ein Tropfen einer Brom-Lösung in Chloroform nur mehr langsam entfärbt wird. Man wäscht das Produkt nun mehrmals, erst mit Wasser, dann mit Soda-Lösung im Scheidetrichter bis zur neutralen Reaktion und trocknet über Calciumchlorid.

Die Destillation, welche wegen des niederen Siedepunktes einen langen Kühler und gute Kühlung der Vorlage mit Eis/Kochsalz erforderlich macht, ergibt 1277 g (= 93.76% d. Th.) an tert. Octyl-chlorid vom Sdp. 35-37°/11 mm.

Das hierbei von uns verwendete techn. Diisobuten bestand aus



neben 1-2% anderen Isomeren, die selbst nach 20stündigem Chlorwasserstoff-Einleiten noch eine Bromaddition hervorrufen, so dass man annehmen könnte, es hätte sich gar keine Salzsäure angelagert, was jedoch nach 20 Stdn. unbedingt der Fall ist.

Leitet man in 186 g reines 2.2.4-Trimethylpenten-3 der CWH 20 Stdn. einen kräftigen, trockenen Chlorwasserstoff-Strom ein, so wird am Ende der Reaktion kein Brom mehr schnell addiert. Das Produkt wird zunächst zweimal mit 100 ccm Wasser, dann mit einer Lösung von 10 g Soda in 150 ccm Wasser im Scheidetrichter gewaschen, anschliessend mit zweimal 100 ccm Wasser neutral gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Die Destillation ergibt hierbei eine Ausbeute von 219.5 g (= 89.04% d. Th.) mit einem Sdp. von 35-37°/11 mm.

Leitet man in 174 g reines 2.2.4-Trimethylpenten-4 der CWH 20 Stdn. einen kräftigen Chlorwasserstoff-Strom ein, so wird bei Reaktionsende eine Brom-Lösung nur mehr sehr zögernd entfärbt. Nach der üblichen Aufbereitung war eine Ausbeute von 197 g (= 85.43% d. Th.) bei einem Sdp. von 35-37°/11 mm zu verzeichnen.

Das jeweils destillierte tert. Octylchlorid entfärbt eine Brom-Lösung in Chloroform nicht mehr.

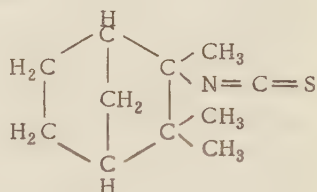
Leitet man in 1040 g techn. Diisobuten der Fa. ESSO AG (bestehend aus ca. 80% 2.2.4-Trimethylpenten-4 und ca. 20% 2.2.4-Trimethylpenten-3) 20 Stdn. einen kräftigen, trockenen Chlorwasserstoff-Strom ein, dann entsteht in befriedigender Ausbeute tert. Octylchlorid. Zunächst wird es zweimal mit 600 ccm Wasser gewaschen, daran anschliessend mit einer Lösung von 60 g Soda in 900 ccm Wasser im Scheidetrichter geschüttelt und zum Schluss zweimal mit 600 ccm Wasser neutral gewaschen und über Nacht über Calciumchlorid getrocknet. Die Destillation erbrachte 1319 g (= 96.81% d. Th.) an tert. Octylchlorid vom Sdp. 35-37°/11 mm.

Derselbe Versuch wurde mit einem Produkt der Fa. SHELL AG (bestehend aus ca. 75% 2.2.4-Trimethylpenten-4 und ca. 25% 2.2.4-Trimethylpenten-3) wiederholt und lieferte 1320 g (= 96.88% d. Th.) an tert. Octylchlorid vom Sdp. 35-37°/11 mm.

Abschließend darf festgestellt werden, daß die Chlorwasserstoff-Addition an die olefinische Doppelbindung immer stattfindet, ganz gleich, ob es sich dabei um die angegebenen Isomerengemische oder um die reinen Isomeren handelt. Die Brom-Probe stellt hierbei kein absolutes Charakteristikum dar. Da die technischen Produkte jeweils noch mehr oder weniger andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthalten, die dann natürlich eine Brom-Lösung entfärben, lag primär der Fehlschluß nahe, daß nur eines der beiden Isomeren Chlorwasserstoff addiert. Die vorliegenden Untersuchungen haben jedoch eindeutig bewiesen, daß dem nicht so ist und auf alle Fälle nach 20stündigem Chlorwasserstoff-Einleiten die Addition praktisch restlos vollzogen ist, unabhängig davon, ob dann noch eine Brom-Lösung schneller oder langsamer entfärbt wird.

2) Isocamphan-isothiocyanat-(2)

Mol.-Gew.: 195.3



Will man das Isocamphan-isothiocyanat-(2) selbst herstellen, so ist es nicht erforderlich, die Rhodanid-Stufe vorher zu isolieren.

2 Mol (= 272.4 g) Camphen wurden in einer 2-Ltr.-Flasche in 100 ccm Äther gelöst und unter guter Kühlung mit einer Eis/Kochsalz-Mischung und häufigem Umschütteln des Reaktionsgefäßes 2.2 Mol (= 80.2 g) trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, wozu wir ca. 1 Stunde benötigten. (Die Gewichtszunahme muß in gewissen Zeitabständen unbedingt auf der Waage verfolgt werden und hängt natürlich von der Einleitgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs ab). Nun ließen wir die Lösung, in der sich bereits festes Iso-camphanyl-chlorid abschied, 12 Stunden in der Kühltruhe stehen, wobei eine vollständige Reaktion des in Äther gelösten Chlorwasserstoffs mit dem Camphen stattfindet. Sodann gibt man 2.6 Mol (= 198 g) fein zerriebenes, im Exsiccator über NaOH getrocknetes, reines Ammoniumrhodanid, 0.24 Mol (= 32 g) wasserfreies Zinkchlorid, 2.2 Mol (= 40 ccm) Wasser und 500 ccm Methylenchlorid hinzu. Durch 120stündiges Schütteln wurde die Umsetzung des Gemisches erreicht. Ist die Reaktion beendet, fügt man 400 ccm Wasser zu, schüttelt bis zum Auflösen des mitentstandenen Festkörpers kräftig durch und trennt im Scheidetrichter ab. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 50 ccm Methylenchlorid ausgezogen, die Auszüge vereinigt und die Methylenchlorid-Schicht während der Nacht über Calciumchlorid getrocknet. Am anderen Tag filtriert man in eine trockene 2-Ltr.-Flasche ab und wäscht zweimal mit wenig Methylenchlorid nach. Zu dieser Lösung gibt man 15 g wasserfreies, gepulver-

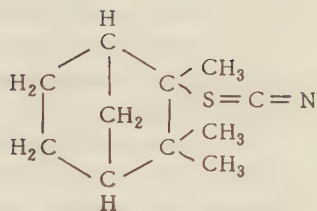
tes Aluminiumchlorid, wobei sich dieses auflöst und eine Temperaturerhöhung von rund 10^0 eintritt. Nach 120 Stunden ist die Umlagerung beendet und das Aluminiumchlorid teilweise als feiner Niederschlag wieder ausgeschieden. Man gibt nun 400 ccm Wasser dazu, schüttelt gut durch und trennt im Scheidetrichter. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit 50 ccm Methylenchlorid ausgezogen und die Auszüge, welche sauer reagieren, wiederum vereinigt. Diese schüttelt man dann mit einer Lösung von 24 g Soda in 200 ccm Wasser, wobei eine deutlich sichtbare Aufhellung und eine schwach alkalische Reaktion eintritt. Jetzt wird die Sodalösung abgelassen und einmal mit 50 ccm Methylenchlorid nachgewaschen.

Abschließend wird die ganze Methylenchlorid-Phase mit 400 ccm Wasser neutral gewaschen, letztere nochmals mit 50 ccm Methylenchlorid ausgezogen und während der Nacht über Calciumchlorid getrocknet. Am anderen Tag wird die Lösung vom Calciumchlorid abfiltriert, dreimal mit wenig Methylenchlorid nachgespült und aus einem 2-Ltr.-Rundkolben das Lösungsmittel mit aufgesetzter Claisenbrücke am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Hat das Vakuum, bei einer nicht höheren Wasserbad-Temperatur als 70^0 , 12 mm erreicht, wird selbiges entfernt und 400 ccm warmes Wasser von ca. $40-50^0$ sowie 4 g Emulgator WARULAT U hinzugefügt und jetzt unter Rühren am Wasserbad (ca. 95^0) bis zum Schmelzen des Senföles erhitzt. Nun nimmt man das Wasserbad weg und lässt unter fortgesetztem Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen, wobei sich das Isothiocyanat allmählich feinkristallin abscheidet. Nach dem Absaugen auf einer Glasfilternutsche G1 wird es durch Waschen mit kaltem Wasser vom Emulgator befreit und dann einige Tage über Natriumhydroxyd, das man zweckmäßig nach dem ersten Tag erneuert, im Exsiccator getrocknet. Zusammen mit dem Emulgator wäscht sich ein rötliches, sauer reagierendes Nebenprodukt mit heraus, welches sonst immer die Kristallisation hinderte. Das gelbgefärbte Isothiocyanat ändert während des Trocknens seine Farbe in ein helleres Gelb, ist neutral und besitzt keinerlei klebrige Eigenschaften mehr. Die Ausbeute beträgt 325 g (= 83.16% d.Th.) an Isocamphan-isothiocyanat-(2), der Schmp. $67-68^0$.

Werden die Versuchsbedingungen dahingehend abgeändert, daß man die Rhodanid-Stufe bereits mit Sodalösung neutralisiert, und eine Umlagerungsdauer von nur 96 Stdn. wählt, dann sinkt bei analoger Weiterbehandlung wie oben (das Aluminiumchlorid kann mit zweimal 400 ccm Wasser herausgewaschen werden, so daß die Methylenchlorid-Phase bereits neutral reagiert) die Ausbeute an Senföl auf 310 g (79.32% d.Th.).

Desgleichen erwies es sich als unzweckmäßig zur Erreichung eines größeren Reinheitsgrades die Ammoniumrhodanid-Menge auf 2.4 Mol herabzudrücken, weil dann die Ausbeute ebenfalls sinkt und sich dabei der Schmp. des rohen Senföles doch nicht ändert.

Isocamphanyl-rhodanid



Mol.-Gew.: 195.3

H.H. von Düssel (Lit. 3) beschrieb die Darstellung von Isocamphanyl-isothiocyanat über die Stufe des Isocamphanyl-rhodanids. In den nun folgenden Versuchen bemühten wir uns vor allem um die Bereitung von möglichst reinem Isocamphanyl-rhodanid.

Löst man, wie dort angegeben, 1 Mol (= 136 g) Camphen in 50 ccm Äther in einer 1-Ltr.-Flasche und leitet unter guter Kühlung mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung und häufigem Umschütteln des Reaktionsgefäßes 1.5 Mol (= 54.7 g) trockenen Chlorwasserstoff ein, dann benötigten wir bei zweimaliger Wiederholung dieser Vorschrift dazu jeweils $13\frac{3}{4}$ Stdn. Die weitere Aufbereitung geschah gemäß dem vermerkten Bericht. Anstatt die Methylenchlorid-Phase zwecks Umsetzung zum Isothiocyanat mit Aluminiumchlorid zu versetzen, wurde diese zur Isolierung und Reinigung des Rhodanids der Wasserdampfdestillation unterworfen. Mit den ersten 2-Ltr. Wasser ging das Methylenchlorid über, in dem ein Teil des Rhodanids gelöst war, bei weiteren 3 Ltr. überdestilliertem Wasser, welches in einem neuen Kolben aufgefangen wurde, schied es sich bereits fest ab. Die Methylenchlorid-Phase, die sauer reagierte, wurde über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und nach vorherigem Abfiltrieren das Methylenchlorid am darauffolgenden Tag über eine 15 cm lange Widmerspirale bei Normaldruck in einem Ölbad von maximal 110^0 abdestilliert. Der Rückstand an Rhodanid war äußerst schlecht zum Kristallisieren zu bringen, da ein bei der Wasserdampfdestillation anscheinend aufgetretenes Nebenprodukt diese störte. Eine Destillation am Wasserstrahlvakuum empfahl sich deshalb nicht, weil bei dieser Temperatur bereits eine teilweise Umlagerung ins Isothiocyanat einsetzt und dadurch der erwünschte Körper nur noch mehr verschmiert wird.

Bei näherer Durchsicht obig gemachter Angaben stellten wir einige Irrtümer in der Berechnung bezgl. des eingesetzten Ammoniumrhodanids und Zinkchlorids fest, die wir bei der Durchführung der nächsten Versuche berücksichtigten. Desgleichen fiel uns die saure Reaktion der Methylenchlorid-Phase auf. Deshalb reduzierten wir auch die Menge an einzuleitendem Chlorwasserstoff.

Nach bekannter Vorschrift setzten wir 1 Mol (= 136.2 g) Camphen, in 50 ccm Äther gelöst, ein und haben 1.2 Mol (= 43.8 g) trockenen Chlorwasserstoff innerhalb von 8 Stdn. eingeleitet. Stand die Lösung, in der sich bereits Isocamphanyl-chlorid abgeschieden hatte, 12 Stdn. in der Kühltruhe, gaben wir 1.4 Mol (= 106.5 g) Ammoniumrhodanid, 0.12 Mol (= 16 g) wasserfreies Zinkchlorid, 1.1 Mol (= 20 ccm) Wasser und 350 ccm Methylenchlorid zu und schüttelten 120 Stdn. auf der Maschine. Jetzt versetzten wir das Reaktionsgemisch mit 200 ccm Wasser zum Auflösen des Festkörpers, trennten im Scheidetrichter und filtrierten die Methylenchlorid-Phase durch ein weiches Faltenfilter. Da sie wiederum sauer reagierte, schüttelten wir sie mit 100 ccm einer 10prozentigen Sodalösung, wobei sie schwach basisch wurde. Nach zweimaligem Waschen mit je 200 ccm Wasser war die Lösung neutral und wurde mit Wasserdampf destilliert. Sobald wir das Methylenchlorid über eine Widmerspirale in einem Ölbad von max. 120° entfernt hatten, nahmen wir es weg und legten das Wasserstrahlvakuum an. Nun erhitzen wir das Ölbad erneut vorsichtig bis auf 120° und erhielten bei einem Sdp. zwischen $50-60^{\circ}/12$ mm einen Vorlauf. Das Isocamphanyl-rhodanid kristallisierte nun zwar vollständig in der Kühltruhe aus, verfärbte sich jedoch ins Rote, was auf eine teilweise Zersetzung bzw. Umlagerung bei dieser relativ hohen Temperatur schließen ließ. Die Ursache der erneuten sauren Reaktion dürfte an der Bildung von Rhodanwasserstoffsäure liegen.

Ein neuerlicher Versuch wurde angesetzt mit: 1 Mol (= 136.2 g) Camphen, 1.1 Mol (= 40.1 g) Chlorwasserstoff, 1.3 Mol (= 99 g) Ammoniumrhodanid, 0.12 Mol (= 16 g) Zinkchlorid und 1.1 Mol (= 20 ccm) Wasser.

Dieses Mal wurde die Methylenchlorid-Phase mit einer Lösung von 12 g Soda in 100 ccm Wasser im Scheidetrichter durchgeschüttelt, wobei sowohl eine deutliche Reaktion ins Alkalische hin als auch eine Aufhellung von Braunrot zu Gelb sichtbar wurde. Zweimal 200 ccm Wasser genügten zum Neutralwaschen. Nun wurde filtriert und während der Nacht über 4 Plätzchen Natriumhydroxyd getrocknet. Der daran anschließenden Wasserdampfdestillation wurden 10 g Soda zugesetzt, trotzdem reagierte das unter guter Eiskühlung aufgefangene Wasser wiederum sauer. Jetzt vereinigten wir nochmals alles in einem großen Scheidetrichter, schüttelten erneut mit 10 g Soda, wuschen neutral, filtrierten und trockneten über 25 Plätzchen Natriumhydroxyd. Die Methylenchlorid-Phase war schwach gelblich gefärbt, jedoch klar. Die weitere Behandlung erfolgte wie im vorherigen Versuch beschrieben. Nach dem Auskristallisieren des Isocamphanyl-rhodanids in der Kühltruhe trat keine Rotfärbung auf, obgleich das störende Nebenprodukt nicht völlig entfernt war.

Die bis dahin erzielten Ausbeuten von 160 g (= 82% d.Th.) an Isocamphanyl-rhodanid stimmten mit denen von H.H. von Düsel berichteten überein.

In 1.5 Mol (= 204.3 g) Camphen, gelöst in 75 ccm Äther, wurden 1.65 Mol (= 60.15 g) HCl eingeleitet und vor dem Schütteln auf der Maschine 1.95 Mol

(= 148 g) NH_4SCN , 0.18 Mol (= 24 g) ZnCl_2 , 1.65 Mol (= 30 ccm) Wasser und 350 ccm Methylen-chlorid zugesetzt. Nach der Zugabe von 300 ccm Wasser und Trennung der Schichten behandelten wir die Methylenchloridschicht mit einer Lösung von 18 g Soda in 150 ccm Wasser. Hatten wir diese neutral gewaschen und filtriert, liessen wir sie 2 Tage über 7 g gepulvertem NaOH stehen. Das Ganze kipp-ten wir zusammen mit dem NaOH in den Wasserdampfkolben, setzten nochmals 3 g gepulvertes NaOH zu und destillierten. Die danach vereinigten Methylenchlorid-Auszüge trockneten wir vor dem Abdestillieren des Lösungsmittels wiederum über Nacht über 2 g gepulvertem NaOH . Hierbei bemerkten wir nun allerdings eine sehr starke Schwefelabscheidung, was in der Ausbeute von 164 g (= 55.98% d.Th.) klar zum Ausdruck kam. NaOH war also auch nicht zur Gewinnung von reinem Isocamphanyl-rhodanid geeignet.

Erneut leiteten wir in 1 Mol (= 136.2 g) Camphen, gelöst in 50 ccm Äther, 1.1 Mol (= 40.1 g) HCl ein. Zur Bildung des Rhodanids setzten wir 1.3 Mol (= 99 g) NH_4SCN , 0.12 Mol (= 16 g) ZnCl_2 , 1.1 Mol (= 20 ccm) Wasser und 350 ccm Methylenchlorid zu. Beim Ausschütteln mit einer Lösung von 12 g Soda in 100 ccm Wasser trat wieder Aufhellung ein. Nach dem Neutralwaschen wurde durch ein weiches Faltenfilter filtriert und über 15 Plätzchen NaOH während der Nacht getrocknet. Auf eine Wasserdampfdestillation wurde wegen des anscheinend hier auftretenden Nebenproduktes verzichtet. Die Methylenchloridlösung filtrierten wir vom NaOH ab und destillierten das Methylenchlorid zunächst bei Normaldruck und dann bei 12 mm über eine Widmerspirale auf dem Wasserbad ab. Ein Ölbad mieden wir deshalb, weil wir festgestellt hatten, dass höhere Temperaturen dem Rhodanid nicht zuträglich waren. Nach dem Auskristallisieren in der Kühltruhe blieb zwar der gesamte Kolbeninhalt hernach auch bei Raumtemperatur fest, war jedoch wieder nicht sauber, sondern verklebt. Die Ausbeute betrug 160 g (= 82% d. Th.).

Ein erneutes Aufnehmen in Methylenchlorid und Stehenlassen über Kupferwolle und NaOH in Plätzchenform brachte auch keine Verbesserung.

Abschliessend sei noch einmal ausführlich eine Versuchsanordnung beschrieben, mit deren Hilfe es uns gelang, ziemlich reines, gut kristallisiertes und nicht klebriges Rhodanid darzustellen.

1 Mol (= 136.2 g) Camphen wurden in einer 1-Ltr. - Flasche in 50 ccm Äther gelöst und unter guter Kühlung mit einer Eis Kochsalz-Mischung und häufigem Umschütteln des Reaktionsgefässes 1.1 Mol (= 40.1 g) trockener Chlorwasserstoff mässig schnell eingeleitet, wozu wir 3 Stunden benötigten. (Die Gewichtszunahme muss in gewissen Zeitabständen unbedingt auf der Waage verfolgt werden und hängt natürlich von der Einleitgeschwindigkeit des HCl ab). Nun liessen wir die Lösung, in der sich bereits festes Isocamphanyl-chlorid abschied, 12 Stdn. in der Kühltruhe stehen, wobei eine vollständige Reaktion des in Äther gelösten Chlorwasserstoffs

mit dem Camphen stattfindet. Sodann gibt man 1.3 Mol (= 99 g) fein zerriebenes, im Exsiccator über NaOH getrocknetes, reines Ammoniumrhodanid, 0.12 Mol (= 16 g) wasserfreies Zinkchlorid, 1.1 Mol (= 20 ccm) Wasser und 350 ccm Methylenchlorid hinzu. Durch 120stündiges Schütteln wurde die Umsetzung des Gemisches erreicht. Ist die Reaktion beendet, fügt man 200 ccm Wasser hinzu, schüttelt bis zum Auflösen des mitentstandenen Festkörpers kräftig durch und trennt im Scheidetrichter ab. Die wässrige Phase wird noch dreimal mit jeweils 50 ccm Methylenchlorid ausgezogen und die Auszüge vereinigt. Diese schüttelt man dann mit einer Lösung von 12 g Soda in 100 ccm Wasser. Es tritt dabei eine deutlich sichtbare Aufhellung ein. Nun wird die Sodalösung abgelassen und erneut dreimal mit je 50 ccm CH_2Cl_2 behandelt. Abschliessend wird die gesamte Methylenchlorid-Phase zweimal mit 100 ccm Wasser neutral gewaschen, durch ein weiches Faltenfilter in eine trockene Schliffflasche filtriert und während der Nacht über CaCl_2 getrocknet. Am anderen Tag wird die Lösung vom CaCl_2 abfiltriert, mit wenig CH_2Cl_2 nachgespült und aus einem 1-Ltr.-Kolben mit aufgesetzter Claisenbrücke am Wasserstrahlvakuum abgezogen. Hat das Vakuum bei einer nicht höheren Wasserbadtemperatur als $70^\circ/12\text{ mm}$ erreicht, wird es entfernt und der Kolben bis zum völligen Auskristallisieren des Isocamphanyl-rhodanids in die Kühltruhe gestellt. Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur bleibt der gesamte Inhalt fest, obgleich er wieder dunkelrot gefärbt ist und sauer reagiert.

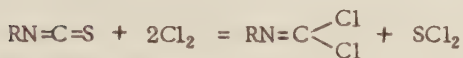
Jetzt giesst man 200 ccm $40\text{--}50^\circ$ heisses Wasser, dem 2 g Emulgator WARU-LAT U zugefügt wurden, in den Kolben mit dem Rhodanid, schmilzt am Wasserbad, rührt gut durch und lässt bei fortgesetztem Rühren auf Zimmertemperatur abkühlen. Das Rhodanid scheidet sich dabei allmählich feinkristallin ab. Nach dem Absaugen auf einer Nutsche wird es mittels Waschen mit kaltem Wasser vom Emulgator befreit und dann einige Tage über NaOH im Exsiccator getrocknet. Zusammen mit dem Emulgator wäscht sich das rötliche, saure Nebenprodukt mit heraus. Das gelbgefärbte Isocamphanyl-rhodanid ändert während des Trocknens seine Farbe zum Hellgelben hin, ist neutral und besitzt keinerlei klebrige Eigenschaften mehr. Die Ausbeute beträgt 157 g (= 80.46% d. Th.) an Isocamphanyl-rhodanid, der Schmelzpunkt 60° .

Das Problem der Reinigung wurde, wie gezeigt, einfach dadurch gelöst, dass man das Isocamphanyl-rhodanid durch Waschen mit Wasser und darin zugesetztem Emulgator von seinem hauptsächlich störenden Bestandteil befreite.

Sollte beim Versetzen der Rhodanid- oder der Isothiocyanat-Stufe mit einer Sodalösung eine Emulsion auftreten, dann lässt sich diese leicht durch Zusatz von Calciumchlorid brechen.

Abschliessend muss darauf hingewiesen werden, dass es sich sowohl beim Rhodanid als auch beim Senföl um Rohprodukte handelt. Der so erzielte Reinheitsgrad genügt jedoch vollauf, um daraus die später beschriebenen Verbindungen darzustellen.

II. ISOCYANID - DICHLORIDE

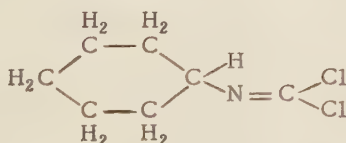


1) Phenyl-isocyanid-dichlorid (Lit. 4, 5)

In 100 g Phenyl-isothiocyanat (Lit. 6), gelöst im gleichen Volumen Chloroform, welche sich in einem 500ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Einleitungsrohr befanden, wurde unter Eis/Kochsalz-Kühlung solange ein trockener Chlorstrom eingeleitet, bis der, zumal bei langsamem Einleiten, anfangs entstehende gelbe Körper sich vollkommen wieder gelöst hatte. Die Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun und die über derselben stehende Luftschicht grünlich von absorbiertem Chlor. Dieser Punkt ist bei schnellem Chlorstrom nach $1\frac{3}{4}$ -2Stdn. erreicht. Das Chloroform und der gebildete Chlorschwefel wurden nun alsbald am Wasserbad abdestilliert und die resultierende Flüssigkeit über 10 g Kupferwolle am Wasserstrahlvakuum destilliert. In einer Ausbeute von 123 g (= 97.70% d.Th.) wurde ein wasserhelles Öl erhalten, welches mit etwas Vorlauf bei einer Ölbadtemperatur von 110° und einem Siedepunkt von $83^\circ/10\text{mm}$ überging und absolut schwefelfrei war.

2) Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid

Die Durchführung dieses Versuches geschah analog dem obigen. Zum Einsatz gelangten 200 g Cyclohexyl-isothiocyanat (Lit. 7) in einem 1-Ltr.-Dreihalskolben. Nach beendeter Chlorierung wurde unter dem Abzug sofort das Chloroform und das Schwefeldichlorid mittels einer aufgesetzten Claisenbrücke am Wasserstrahlvakuum abgezogen, bis eine maximale Kolbeninnentemperatur von 40° erreicht war. Daraufhin gossen wir den Inhalt in einen Claisenkolben und destillierten über 20 g Kupferwolle zur Entfernung des Restschwefels bei einer Ölbadtemperatur von $93 - 95^\circ$ und einem Siedepunkt von $76^\circ/10\text{mm}$ in eisgekühlte Vorlagen. Die Ausbeute betrug 238 g (= 93.30% d.Th.) an wasserklarem und bei weitem nicht so stechend riechendem Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid, wie Phenyl-isocyanid-dichlorid.



(V₂₁₀)

7.291 mg Subst., 12.520 mg CO₂, 4.100 mg H₂O

(V₁₈₁)

3.761 mg Subst., 0.276 ccm N₂ bei 25° u. 723 Torr

C₇H₁₁Cl₂N (180.1)

Ber. C 46.48 H 6.16 N 7.78 Cl 39.38

Gef. C 46.86 H 6.29 N 7.99 Cl 39.12

Da nach einigen Tagen Stehen eine schwache, weisse Trübung auftrat, suchten wir nach einer Verbesserung des eben beschriebenen Verfahrens.

Das nächste Mal verwendeten wir anstelle von Chloroform, Methylenchlorid. Beim Einsatz von 295 g Cyclohexyl-isothiocyanat war bei sehr kräftigem Chlorstrom die Chlorierung nach 1.5 Stdn. beendet. Das Rohprodukt wurde in einem 500 ccm-Claisenkolben über 14 g Kupferwolle in einem mechanisch gerührten Ölbad von 95° und einem Siedepunkt von 76°/10 mm restlos überdestilliert. Die Ausbeute betrug 336 g (= 89.33% d. Th.). Allerdings hatten wir hier einen Vorlauf von 81 g zu verzeichnen, der uns darauf schliessen liess, dass Methylenchlorid nicht das geeignete Lösungsmittel darstellt. Auch bezüglich der weissen Trübung konnten wir keine Fortschritte erzielen.

Zur Entfernung der kristallinen Trübung probierten wir erfolglos das Filtrieren durch eine Glasfilternutsche G4, das Stehenlassen über festem Natriumhydroxyd und erneutes Destillieren. Zugleich lag die Vermutung nahe, dass das mitentstehende Schwefeldichlorid als saurer Bestandteil den Schleier hervorruft.

Schliesslich chlorierten wir unter den bekannten Bedingungen neuerlich 150 g Cyclohexyl-isothiocyanat in einem 500 ccm-Dreihalskolben, welches wir diesmal mit 150 ccm Petroläther verdünnten, was 2 Stdn. in Anspruch nahm. Nach beendeter Reaktion - an der grünlichen Färbung der Atmosphäre durch überschüssiges Chlor erkenntlich - zogen wir am Wasserstrahlvakuum und -bad wiederum sofort das gebildete Schwefel-dichlorid nebst dem Petroläther ab, was unbedingt zu empfehlen ist. Dabei erfährt die dunkelbraune Flüssigkeit eine Aufhellung zum Hellgelben hin. Sodann kühlten wir auf Zimmertemperatur ab, fügten erneut 150 ccm Petroläther zu und schütteten die petrolätherische Lösung in einen Scheidetrichter. Diese wurde nun mit einem Überschuss an wässriger Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt, wobei der Schwefel in zusammengeballter Form ausfiel und die Petrolätherschicht farblos wurde. Nach öfterem, kräftigem Umschütteln wurde die wässrige Sodaphase abgelassen und die Petrolätherschicht mit Wasser neutral gewaschen. Vor dem Filtrieren durch ein weiches Faltenfilter ist es angebracht, zwei grössere Stückchen Calciumchlorid zuzugeben, um das restliche Wasser bereits möglichst vorher zu entfernen. Die petrolätherische Lösung wurde alsdann über Nacht in einer trockenen Schliffflasche über Calciumchlorid getrocknet, am nächsten Tag in einem 250 ccm-Claisenkolben filtriert, wobei jeweils mit wenig Petroläther nachgespült wurde. Zunächst zogen wir den Petroläther am Wasserstrahlvakuum ab und destillierten ohne Zusatz von Kupferwolle bei einer Ölbadtemperatur von 93-95° und einem Siedepunkt von 76°/10 mm das wasserklare Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid in einer Ausbeute von 185 g (= 96.69% d. Th.) ab, wobei lediglich ein sehr geringer Vorlauf zu verzeichnen war. Da sich die Verbin-

Anm.: Petroläther (40-80°)

dung nach eintägigem Stehen erneut trübte, destillierten wir sie nochmals über 10 g Kupferwolle - dadurch sanken die Ausbeuten im allgemeinen auf 90 - 93% d.Th. ab - und bewahrten sie über Kaliumcarbonat auf. Dies ist zugleich die bisher beste von uns gefundene Methode, um das Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid in einwandfreiem Zustand lagern zu können. Festes Natriumhydroxyd, Soda und Calciumchlorid verhindern das Ausfallen des feinen, weißen kristallinen Beschlages in dem Produkt nicht.

In diesem Zusammenhang lag es nahe zu versuchen, ob man nicht vom Iso-cyanid-dichlorid zum Amin selbst gelangen könnte.

Daß das Isocyanid-dichlorid weitgehend alkalistabil war, wußten wir bereits. Deshalb prüften wir sein Verhalten gegenüber Säure.

Kocht man in einem 250ccm-Kolben am Dampfbad unter Rückfluß 25 Stdn. lang 50 g Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid zusammen mit 100 ccm konz. Salzsäure, welche mit 50 ccm Wasser verdünnt wurde, dann verschwindet im Laufe der Zeit das Isocyanid-dichlorid restlos. Ganz allmählich traten im Kolbeninneren Kristalle auf, die auf die Bildung von Cyclohexylamin-chlorhydrat schließen ließen. Nach beendeter Reaktion gossen wir den Kolbeninhalt in eine Porzellanschale und dampften zur Trockne ein. Hierauf wurde das gebildete Cyclohexylamin-chlorhydrat (eine Probe, mit Alkali versetzt, lieferte das Amin) einige Tage über festem Natriumhydroxyd im Exsiccator getrocknet. Hierbei erzielten wir eine Ausbeute von 38 g (= 98.70% d.Th.) an Cyclohexylamin-chlorhydrat. Nachdem wir es im Mörtel fein pulverisiert hatten, setzten wir es mit 40 g gepulvertem Kaliumhydroxyd, analog der Darstellung von tert.-Butylamin (Lit.8) um und gelangten so zu 26 g (= 94.5% d.Th.) Cyclohexylamin.

Wie zu ersehen, handelt es sich bei der Umsetzung um eine quantitativ verlaufende Reaktion. Später wird gezeigt werden, wie man auf eine noch bessere Weise zum Cyclohexylamin-chlorhydrat gelangen kann.

Daß sich tatsächlich Cyclohexylamin gebildet hatte, wurde durch den Vergleich der Siedepunkte bewiesen. Das aus vorheriger Umsetzung gewonnene Amin zeigte genau denselben Siedepunkt wie das bei uns auf Vorrat lagernde.

Nach den bisherigen Erfahrungen bei der Chlorierung von Cyclohexyl-isothiocyanat war es stets notwendig, das mitentstandene SCl_2 nach beendeter Reaktion sofort am Wasserstrahlvakuum abzuziehen. Im Verlauf der weiteren Untersuchungen war es naheliegend zu versuchen, das SCl_2 anderweitig als durch Destillation zu entfernen bzw. zu vernichten.

In diesem Zusammenhang wurden wir auf ein Patent der Farbenfabriken Bayer (Lit.9) aufmerksam, die bei der Herstellung von Perchlormethyl-mercaptan eben-

falls mit SCl_2 zu kämpfen hatten. Deshalb chlorierten wir wiederum als Beispiel 50 g Cyclohexylisothiocyanat nach der früher gegebenen Vorschrift, ohne allerdings das SCl_2 am Wasserstrahlvakuum abzuziehen.

Das sehr stark mit SCl_2 verunreinigte Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid in petrolätherischer Lösung wurde in einen Tropftrichter gegossen und innerhalb von $1 \frac{1}{4}$ Stdn. in eine kräftig gerührte Lösung von 110 g wasserfreiem Natriumsulfit, gelöst in 200 ccm Wasser, zusammen mit 115 g Soda, gelöst in 250 ccm Wasser, zugetropft. Dabei befanden sich die Natriumsulfit- und die Sodalösung in einem 2-Ltr.-Drehalskolben, der mittels einer Eis/Kochsalz-Mischung gut gekühlt war. Es erwies sich als vorteilhaft, die beiden Lösungen zunächst getrennt zu bereiten. Nach beendetem Eintropfen wurde noch zweimal mit 50 ccm Petroläther nachgewaschen, der Kolben aus dem Kühlbad genommen und 500 ccm Wasser zugegeben. Das Reaktionsgemisch war nun vollständig farblos, trennte sich gut und reagierte schwach basisch. Die Petroläther-Schicht wurde im Scheidetrichter abgetrennt, mit 250 ccm Wasser neutral gewaschen und die wässrige Phase zweimal mit 500 ccm Petroläther ausgezogen. Dann filtrierten wir die petrolätherische Lösung in eine Flasche und trockneten während der Nacht über Calciumchlorid. Im Filter waren lediglich Spuren von Schwefel festzustellen. Die Destillation ergab 53 g (=90.96 % d.Th.) an wasserklarem, neutralen Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid ohne Rückstand im Kolben. Allerdings trat nach einigen Tagen Stehen wieder eine schwache Trübung auf, welche jedoch nach Zugabe von wenig Kaliumcarbonat, wie früher berichtet, unterbleibt.

Somit war eine neue Methode gefunden, das störende SCl_2 ohne vorherige Destillation zu vernichten.

3) Isocamphanyl-isocyanid-dichlorid

Chloriert man $\frac{1}{4}$ Mol (= 49 g) rohes Isocamphan-isothiocyanat-(2) in 100 ccm Petroläther unter den vorher beschriebenen Bedingungen, zieht das mitentstandene SCl_2 sowie den Petroläther sofort am Wasserstrahlvakuum ab, wäscht mit Sodalösung und versucht nach dem Trocknen zu destillieren, dann tritt Zersetzung ein.

Ähnliche Beobachtungen machte L. Fehr (Lit. 10) bei der Darstellung von langkettigen n-Alkyl-isocyanid-dichloriden.

Da wir aber beim Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid eine neue Methode zu dessen Reindarstellung mittels Natriumsulfit und Soda entwickelt hatten, lag es nahe, selbige auch hier anzuwenden.

Deshalb chlorierten wir $\frac{1}{2}$ Mol (= 98 g) rohes Isocamphan-isothiocyanat-(2) in 200 ccm Petroläther nach bekannter Vorschrift, was ca. 2.5 Stdn. in Anspruch nahm. In der Zwischenzeit bereiteten wir uns zunächst getrennte Lösungen von 240 g was-

serfreiem Natriumsulfit in 400 ccm Wasser und 250 g Soda in 560 ccm Wasser. Letztere wurde bis zum Sieden erhitzt, damit die Soda restlos in Lösung ging. So dann vereinigten wir beide ziemlich konz. Lösungen in einem 4-Ltr.-Dreihalskolben - die Sulfitlösung bereitet man zweckmäßig gleich in diesem Kolben und schüttet dazu die heiße Sodalösung - und rührten kräftig bis zur Abkühlung durch. Jetzt wurde der Kolben unter fortwährendem starken Rühren in eine Eis/Kochsalz-Mischung gesteckt, ein Rückflußkühler sowie ein Tropftrichter aufgesetzt, die petrolätherische Lösung des Isocyanid-dichlorids nebst dem darin befindlichen SCl_2 innerhalb von $1\frac{1}{4}$ Stdn. zugetropft und noch zweimal mit 50 ccm Petroläther nachgespült. Nach 30 Min. wurde die Kühlung entfernt, das Ganze mit 2 Ltr. Wasser versetzt und noch 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Das Verdünnen mit der angegebenen Wassermenge ist erforderlich, damit sich die beiden Schichten hernach gut trennen. Der farblose Kolbeninhalt wurde in einen Scheidetrichter gegossen, die Petroläther-Schicht zweimal mit 500 ccm Wasser neutralgewaschen und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 50 ccm Petroläther ausgezogen. Die vereinigten petrolätherischen Auszüge wurden in eine trockene Schliffflasche filtriert und während der Nacht über Calciumchlorid getrocknet. Am anderen Tag filtriert man in einem 500 ccm Kolben, spült mit etwas Petroläther nach, setzt eine Claisenbrücke auf und zieht den Petroläther vorsichtig (Wasserbadtemp. max. 35° ; Kolbeninnentemp. max. 25°) am Wasserstrahlvakuum ab. Nach Erreichen von 12 mm Druck destilliert man das Isocyanid-dichlorid am Hochvakuum. Bei einem Sdp. von $75-76^\circ/0.05\text{mm}$ in einem mechanisch gerührtem Ölbad von ca. 85° beträgt die Ausbeute 94 g (= 80.27% d.Th.) an neutralem Isocamphanyl-isocyanid-dichlorid, welches praktisch restlos und ohne Vorlauf übergeht. Das zunächst etwas gelblich gefärbte Produkt, welches auch trübe sein kann, wird nach zweitägigem Stehen klar und farblos. Die Zweitdestillation liefert sofort eine wasserklare, farblose Flüssigkeit.

Leitet man in 83 g rohes Isocamphan-isothiocyanat-(2), gelöst in 170 ccm Petroläther, 4 Stdn. Chlor ein, bereitet das entstandene Isocyanid-dichlorid nach dem Sulfit-Soda-Verfahren auf, trocknet es während der Nacht über geglühtem Magnesiumsulfat und destilliert die Verbindung nach vorherigem vorsichtigen Entfernen des Petroläthers am Hochvakuum gleich über metallischem Natrium, dann geht sie auf Anhieb ohne Vorlauf und Rückstand wasserklar über. Der Siedepunkt beträgt $75-76^\circ/0.05\text{mm}$, wobei sich der Claisenkolben mit seinem seitlichen Ansatz in einem Ölbad von ca. 85° befindet, welches zusätzlich mechanisch gerührt wird. Außerdem wird die Vorlage mit Eis gekühlt. Dabei beträgt die Ausbeute 83 g (= 83.69% d.Th.) an neutralem Isocamphanyl-isocyanid-dichlorid. Bei einer erneuten Destillation über Natrium ergaben sich keinerlei Veränderungen bzgl. des Siedepunktes oder des Reinheitsgrades. Das Aufbewahren des Produktes in einer Kühltruhe ist zu empfehlen.

III. UMSETZUNG DER ISOCYANID-DICHLORIDE

(z.B. Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid) mit prim., sek. und tert. Alkoholen.

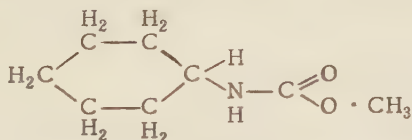
Bekanntlich (Lit. 4) reagiert Phenyl-isocyanid-dichlorid mit Alkohol sehr heftig unter Bildung von Carbaminsäure-äthylester. Um die Richtigkeit dieser Vorschrift zu prüfen, stellten wir folgenden Versuch mit Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid an.

1) Cyclohexyl-methylurethan

(Cyclohexyl-carbaminsäure-methylester)

In einem 500ccm-Dreihalskolben, mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen, wurden - entsprechend einem Verhältnis von 1 Mol Isocyanid-dichlorid : 3 Mol Methanol - 150 g Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid vorgelegt und mit Eiswasser gekühlt. Hierauf ließen wir innerhalb von 2 Stdn. 80 g Methanol zutropfen. Als ca. 20 ccm Alkohol zugelaufen waren, beobachteten wir das ziemlich heftige Einsetzen der Reaktion unter Chlorwasserstoffentwicklung. War aller Alkohol zutropft, rührten wir noch $\frac{1}{4}$ Sde. weiter und ließen das Gemisch im Eisbad weitere 2 Stdn. stehen, wobei Kristallbildung eintrat. Jetzt gaben wir 100 ccm Petroläther zu und erwärmten nochmals 1 Sde. lang unter Rückfluß am Wasserbad, wobei die kristalline Verbindung wieder in Lösung ging. Beim Abkühlen erfolgte erneute Auskristallisation. Daran anschließend wurde das Produkt auf einer Nutsche abgesaugt, mit wenig Petroläther nachgewaschen und über Natriumhydroxyd im Exsiccator getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ und betrug bei einem Schmelzpunkt von 75° 130 g (= 99.31% d.Th.) an Cyclohexyl-methylurethan.

Es erscheint angebracht, das Isocyanid-dichlorid bereits vorher mit den genannten 100 ccm Petroläther zu verdünnen. Auch läßt sich der Cyclohexyl-carbaminsäure-Methylester leicht am Soxhlet aus Petroläther umkristallisieren.



(V₁₈₂)

5.062 mg Subst., 0.417 ccm N₂ bei 26° u. 723 Torr

C₈H₁₅NO₂ (157.2)

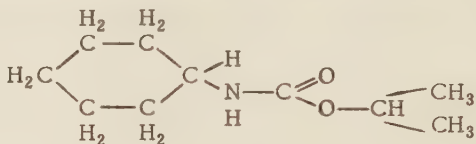
Ber. C 61.12 H 9.62 N 8.91 O 20.36

Gef. C 61.30 H 9.85 N 8.94 O 20.20

Im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen interessierte uns natürlich in diesem Zusammenhang auch das Verhalten von Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid gegenüber sekundären und tertiären Alkoholen.

2) Cyclohexyl-isopropylurethan (Cyclohexyl-carbaminsäure-isopropylester)

In einem 250 ccm-Kolben mit aufgesetztem Rückflußkühler wurden 50 g Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid, 50 g Isopropyl-alkohol - Molverhältnis 1:3 - in 100 ccm Petroläther gegeben und das Ganze zunächst vorsichtig (das Einsetzen der Reaktion dauert hier länger als bei der Verwendung eines primären Alkohols) erwärmt. Nach Reaktionsbeginn wurde 96 Stdn. kräftig unter Rückfluß gekocht, wobei wieder Chlorwasserstoffentwicklung zu beobachten war. Hierauf destillierten wir bei Wasserbadtemperatur den Petroläther und den überschüssigen Alkohol im Soxhlet hoch, brachten den Kolbeninhalt in der Kühltruhe zum Auskristallisieren, nutschten unter Nachwaschen mit wenig Petroläther ab und trockneten die Verbindung im Exsiccator über Natriumhydroxyd. Auch hier erzielten wir eine praktisch quantitative Ausbeute, welche 49 g (= 95.83% d.Th.) an Cyclohexyl-carbaminsäure-isopropylester betrug. Die neue Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 67-68° und läßt sich ebenfalls aus Petroläther am Soxhlet umkristallisieren.



(V₁₉₃)

5.166 mg Subst., 12.288 mg CO₂, 4.830 mg H₂O
4.306 mg Subst., 0.302 ccm N₂ bei 26° u. 718 Torr

C₁₀H₁₉NO₂ (185.2)

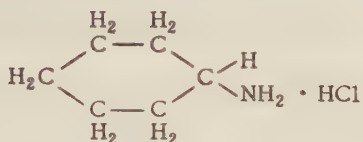
Ber. C 64.85 H 10.34 N 7.56

Gef. C 64.91 H 10.46 N 7.56

3) Cyclohexylamin-hydrochlorid

Wir kochten in einem 250ccm-Kolben 50 g Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid und 61.8 g tert.-Butanol - Molverhältnis 1:3 - zusammen mit 100 ccm Petroläther 144 Stdn. am Rückflußkühler. Unter Chlorwasserstoffentwicklung schieden sich ganz allmählich Kristalle ab, die sich zusehends vermehrten. Nun wurde der Petroläther nebst überschüssigem Alkohol wieder im aufgesetzten Soxhlet am Wasserbad hochdestilliert, die Kristallmasse in der Kühltruhe abgekühlt, sodann abgesaugt, mit wenig Petroläther nachgewaschen und im Exsiccator über Natriumhydroxyd getrocknet. Wir erhielten 25 g (= 92.97% d.Th.) Cyclohexylamin-hydro-

chlorid mit einem Schmelzpunkt von 203-204°.



(V₁₉₄)

5.443 mg Subst., 10.542 mg CO₂, 5.101 mg H₂O
 4.972 mg Subst., 0.478 ccm N₂ bei 26° u. 718 Torr

C₆H₁₄ClN (135.6)

Ber. C 53.14 H 10.41 N 10.33
 Gef. C 52.85 H 10.49 N 10.13

Um sicher zu gehen, daß es sich tatsächlich um Cyclohexylamin-chlorhydrat handelte, was durchaus bei dieser Reaktion nicht zu erwarten war, stellten wir eine Vergleichsprobe her. Zu diesem Zweck verdünnten wir 50 g Cyclohexylamin mit 150 ccm Petroläther und leiteten unter Eiskühlung trockenen Chlorwasserstoff bis zur deutlich sauren Reaktion ein, ließen über Nacht stehen und saugten am anderen Tag ab. Das entstandene Chlorhydrat wurde noch 48 Stdn. mit Petroläther extrahiert und anschließend über Natriumhydroxyd getrocknet. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 203-204°, der Mischschmelzpunkt lag ebenso hoch.

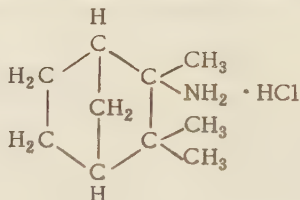
IV. HYDROLYSE DER ISOCYANID-DICHLORIDE

(z.B. Isocamphan-yl-isocyanid-dichlorid und tert. Octyl-isocyanid-dichlorid)
mittels Chlorwasserstoffsäure zu Hydrochloriden.

$\frac{1}{4}$ Mol (= 49 g) rohes Isocamphan-isothiocyanat-(2) wird im Verlauf von $1\frac{1}{4}$ Stdn. in 100 ccm Petroläther nach dem früher beschriebenen Verfahren in einem 500ccm-Dreihalskolben chloriert. Das mitentstandene SCl_2 nebst dem Petroläther wird sofort am Wasserstrahlvakuum abgezogen, wobei die Kolbeninnentemperatur 25° nicht übersteigen soll. - Es ist hier nicht erforderlich, das Isocyanid-dichlorid nach dem Sulfit-Soda-Verfahren zu reinigen und durch Destillation zu isolieren. - Sobald das Produkt eine hellgelbe Farbe angenommen hat, wird das Vakuum entfernt und das ebenfalls rohe Isocyanid-dichlorid in einen Tropftrichter gegossen.

Nun legt man in dem gleichen Dreihalskolben 25 ccm eines Äther-Salzsäure-Gemisches (Lit. 11) vor, setzt den Tropftrichter und einen Rückflußkühler auf und läßt bei Raumtemperatur im Verlauf einer Stunde das rohe Isocyanid-dichlorid zu-tropfen. Nach ungefähr 15 Minuten entweicht am Rückflußkühler Chlorwasserstoff, der das Einsetzen der Hydrolyse anzeigt. Gegen Ende der Reaktion tritt eine ziemliche Erwärmung auf und nach einer guten Stunde erstarrt das gebildete Hydrochlorid völlig im Kolben. Nach dem Abkühlen gibt man 150 ccm Petroläther zu, rührt nochmals kräftig durch und läßt das Ganze über Nacht stehen. Am nächsten Tag schüttelt man den Kolbeninhalt einige Male gut mit Glasperlen durch und fil-triert das entstandene Chlorhydrat ab und trocknet es über Natriumhydroxyd im Ex-siccator. Die Ausbeute an rohem 2-Amino-camphan-hydrochlorid beträgt 40 g (= 84,34% d.Th.). Der Smp. liegt über 340° .

Zur Reinigung gibt man 10 g dieses Rohproduktes in eine Extraktionshülse und kristallisiert es 14 Tage am Soxhlet aus 500 ccm Äther um. Daraus resultieren 9 g an analysenreinem 2-Amino-camphan-hydrochlorid.



(V₃₂₄)

3.330 mg Subst., 7.730 mg CO_2 , 3.130 mg H_2O

(V₂₉₈)

4.840 mg Subst., 0.319 ccm N_2 bei 23° u. 727 Torr

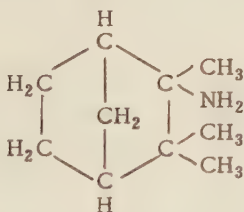
$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{ClN}$ (189.7)

Ber. C 63.30 H 10.63 N 7.38 Cl 18.69

Gef. C 63.35 H 10.52 N 7.27 Cl 18.34

2) 2-Amino-camphan

In einem 250ccm-Dreihalskolben, der mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter versehen ist, wird eine Lösung von 10 g Natriumhydroxyd in 40 ccm Wasser vorgelegt und dazu eine filtrierte Lösung von 20 g aus Äther umkristallisiertem 2-Amino-camphan-hydrochlorid, gelöst in 100 ccm Wasser, innerhalb von 20 Minuten zutropft. (2.2 Mol NaOH : 1 Mol $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$). Das Ganze wird von Beginn an in einem Wasserbad von ca. 70° erwärmt und nach Ende der Reaktion noch eine weitere Stunde bei derselben Temperatur gerührt. Dabei fällt das Amin bereits in fester Form aus. Bis zum Abkühlen rührt man nun weiter, saugt das Produkt in einer Glasfilternutsche ab und trocknet es im Exsiccator über NaOH. Die Ausbeute an 2-Amino-camphan beträgt 13 g (= 80.5% d.Th.), der Schmp. $175-176^\circ$.



(V₃₇₂)

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$ (153.3)

Ber. N 9.14

Gef. N 9.10

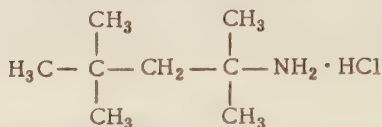
3) Tert. Octylamin-hydrochlorid

$\frac{1}{4}$ Mol (= 43 g) tert. Octyl-isothiocyanat wird im Verlauf einer Stunde in 100 ccm Petroläther, wie früher beschrieben, chloriert. Das mitentstandene SCl_2 sowie der Petroläther werden sofort am Wasserstrahl-Vakuum abgezogen, wobei die Kolbeninnen-Temperatur 25° nicht überstieg. - Eine Isolierung des Isocyanid-dichlorids selbst ist nicht notwendig. - Hat das Produkt eine hellgelbe Farbe angenommen, wird das Vakuum entfernt und das rohe tert. Octyl-isocyanid-dichlorid in einen Tropftrichter gegossen.

Nun legt man im gleichen Dreihalskolben 25 ccm eines Äther-Salzsäure-Gemisches (Lit. 11) vor, setzt den Tropftrichter und einen Rückflußkühler auf und lässt bei Raumtemperatur innerhalb einer halben Stunde das rohe Isocyanid-dichlorid zutropfen. Nach 10 Minuten entweicht am Rückflußkühler Chlorwasserstoff, der den Beginn der Hydrolyse anzeigt. Nach 15 Minuten muß hier während 10 Minuten mit Wasser gekühlt werden, bevor man den Rest zulaufen lässt. Jetzt fällt das Hydrochlorid in fester Form aus und man rührt bis zum Abklingen der Erwärmung weiter, gibt 150 ccm Petroläther zu und rührt noch eine weitere Stunde kräftig durch.

Das Ganze läßt man über Nacht stehen, filtriert am anderen Tag das Chlorhydrat ab und trocknet es im Exsiccator über NaOH. Die Ausbeute an tert. Octylamin-hydrochlorid beträgt 34 g (= 82.13% d.Th.).

Zur Reinigung kristallisiert man 10 g dieser Verbindung am Extraktor aus 500 ccm Äther um, was 48 Stdn. dauert. Nach dem Hochdestillieren, bzw. Entfernen von 250 ccm Äther stellt man den Kolben in die Kühltruhe, saugt das Chlorhydrat dann ab, wäscht es mit wenig Petroläther nach und trocknet es erneut über NaOH im Exsiccator. Es resultieren 9 g an analysenreinem tert. Octylamin-hydrochlorid vom Schmp. 247°.



(V₃₄₂)

3.769 mg Subst., 7.790 mg CO₂, 4.100 mg H₂O

7.922 mg Subst., 0.592 ccm N₂ bei 24° und 726 Torr

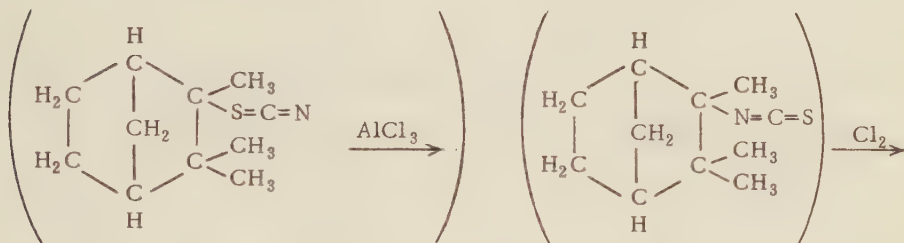
C₈H₂₁ClN (165.7)

Ber. C 57.98 H 12.17 N 8.45 Cl 21.40

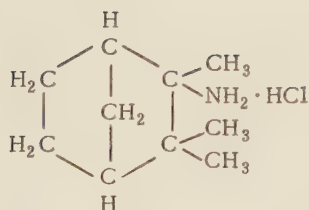
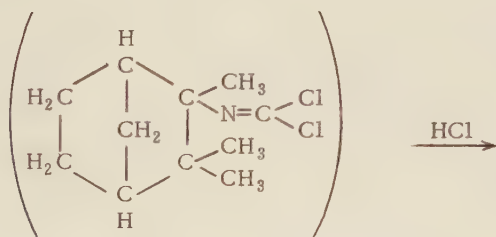
Gef. C 57.85 H 12.17 N 8.29 Cl 21.32

Zur Kontrolle wurde in eine Probe von 50 g tert. Octylamin, welche mit 200 ccm Petroläther verdünnt war, bis zu sauren Reaktion Chlorwasserstoff eingeleitet. Am anderen Tag saugt man das Chlorhydrat ab und trocknet es über NaOH im Exsiccator. Nach dem anschließenden Umkristallisieren aus Äther zeigte das so dargestellte tert. Octylamin-hydrochlorid einen Schmp. von 247°, der Mischschmelzpunkt lag ebenso hoch.

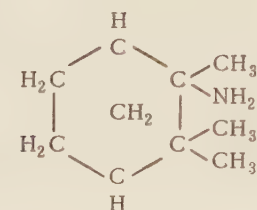
Zusammenfassend darf festgestellt werden, dass dieses Verfahren zur Darstellung von 2-Amino-camphan dem von den Amerikanern entwickelten zumindest ebenbürtig ist, da es lediglich leicht in befriedigender Ausbeute zugängliche Ausgangsmaterialien in Form von Rohprodukten erfordert.



Ausbeute 83,16% d. Th.

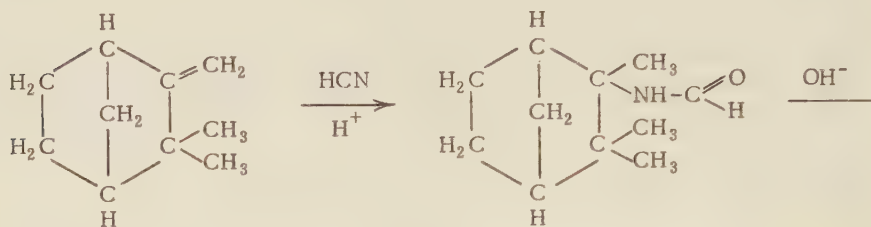


Ausbeute 84,34% d. Th.

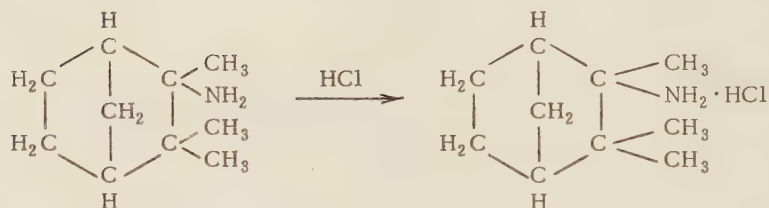


Ausbeute 80,5% d. Th.

Die Darstellungsweise von 2-Amino-camphan, in erster Linie durch die Amerikaner (Lit. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18), beruht im wesentlichen auf der Ritter-Reaktion:



Ausbeute 23.57% d. Th.



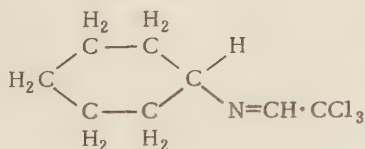
Ausbeute 87.97% d. Th.

V. β, β, β -TRICHLORÄTHYLIDEN-AMINE



1) β, β, β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin

2 Mol (= 294.8 g) frisch destilliertes wasserfreies Chloral werden in 150 ccm Petroläther gelöst und in einen 1-Ltr.-Drehalskolben mit Rückflusskühler, Schlifführer und Tropftrichter gebracht und unter guter Eiskühlung 1 Mol (= 99.17 g) über metallischem Kalium gesäubertes Cyclohexylamin mit einer solchen Geschwindigkeit zugetropft, dass durch den Kühler keine weissen Nebel entweichen. Nun lässt man über Nacht im tauenden Eisbaditerrühren und erwärmt den Kolbeninhalt am darauffolgenden Tag unter Rückfluss 1.5 Std. auf einem Wasserbad von ca. 60-65°. Nach dem Erkalten setzt man 200 ccm Wasser zu, rührt nochmals kräftig durch und schüttet das Ganze in einen Scheidetrichter. Jetzt lässt man die untere, wässrige Phase ab und wäscht die Petrolätherschicht zweimal mit je 200 ccm Wasser nach, um möglichst weitgehend das bei der Reaktion mitgebildete Chloralhydrat zu entfernen. Die petrolätherische Lösung wird hierauf durch ein gewöhnliches Faltenfilter in eine trockene Flasche filtriert und über Nacht über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Nach erneutem Abfiltrieren vom MgSO_4 und dreimaligem Nachspülen mit etwas Petroläther, zieht man das Lösungsmittel über eine 15 cm lange Kolonne ohne das Anlegen eines Vakuums am Wasserbad ab, setzt dann eine Claisenbrücke auf und erhält bei der eigentlichen Destillation auf einem mechanisch gerührten Ölbad von ca. 145° das β, β, β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin mit einem Siedepunkt von 108-109°/12 mm und in einer Ausbeute von 191 g (= 84% d. Th.) als zunächst wasserklare, neutrale Flüssigkeit. Bereits nach sehr kurzer Zeit tritt ein weisser Schleier, vermutlich in Form von Metachloral, auf. Auch im Destillationskolben und in den Ansatzrohren ist diese weisse Masse deutlich sichtbar. Nach erneuter Destillation und Filtration konnte trotz des neuerlichen Auftretens dieses Schleiers ein analytisch reines Produkt erhalten werden.



(V ₅₆)	4.154 mg Subst., 6.399 mg CO ₂ , 2.044 mg H ₂ O
(V ₁₂)	5.144 mg Subst., 0.289 ccm N ₂ bei 25° u. 717 Torr

C ₈ H ₁₂ Cl ₃ N (228.5)	Ber. C 42.04 H 5.29 N 6.13 Cl 46.56
	Gef. C 42.05 H 5.50 N 6.07 Cl 46.48

$$n_D^{20} = 1.5024$$

$$d_4^{20} = 1.2192$$

Atomrefraktion:

$$\text{Ber. } M_D = 55.161$$

$$\text{Gef. } M_D = 55.360$$

Die weitaus grösste Mühe im Rahmen dieser Untersuchungen wurde in der Folgezeit darauf verwendet, das weisse, den Schleier verursachende Nebenprodukt zu entfernen. Bis zu fünf aufeinanderfolgende Destillationen und jeweilige Filtrationen führten nicht zum gewünschten Erfolg. Desgleichen verliefen Versuche ergebnislos, das einmal destillierte β, β, β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin durch eine feinporige Glasfilternutsche (3 G 5) mehrmals hintereinander zu filtrieren. Das Produkt läuft zunächst klar durch, setzt aber im Laufe der Zeit immer wieder den bekannten Schleier ab. Als nächstes folgte eine Wasserdampfdestillation, wobei die Verbindung zwar übergeht, aber mit ihr wiederum polymeres Chloral. Eine weitere Versuchsreihe wurde der Behandlung mit Kaliumpermanganat gewidmet. Dabei wurde der Körper mit KMnO₄ auf dem Ölbad unter Rückfluss etliche Stunden gekocht und dann erneut destilliert. Selbst diese drastische Behandlungsweise führte nicht zum Ziel. Desgleichen verliefen Destillationen über Ätzkali ergebnislos. Das Einsetzen von äusserst fein gereinigten Ausgangsmaterialien - das Amin wurde vorher stets einige Tage mit metallischem Kalium am Rückflusskühler gekocht und dann über Kalium destilliert; das wasserfreie Chloral stets nur frisch destilliert verwendet - erbrachte lediglich den Fortschritt, dass die Präparate nicht mehr dunkel gefärbt waren, der weisse Schleier war jedoch nach wie vor da. Durch ein Patent der Farbwerke Hoechst AG (Lit. 28) über die Stabilisierung von Chloral aufmerksam gemacht, stabilisierten wir das zum Einsatz gelangende wasserfreie Chloral, wie dort angegeben mit umkristallisiertem Phenyl-thioharnstoff. Aber auch hier blieb uns ein Erfolg versagt. Beim β, β, β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin wurde insofern ein Teilerfolg erzielt, wenn man im Auffangkölbchen eine kleine Menge dieses Harnstoffs vorlegt und die Verbindung dahinein destilliert. Das Präparat verfärbt sich zwar etwas, bleibt aber dann über Wochen hindurch klar, ohne dass eine Abscheidung irgendwelcher Nebenprodukte sichtbar wurde. Direkt über den Phenyl-thioharnstoff zu destillieren ist ebenfalls zwecklos. Als letzten Ausweg aus dieser Situation erwogen wir eine Absorption. Wäscht man nach beendeter Reaktion die Petrolätherschicht insgesamt dreimal mit je 200 ccm Wasser, um so wenigsten die Hauptmenge an

Chloralhydrat zu entfernen - selbst durch ein noch so häufiges Waschen mit Wasser lässt es sich nie restlos entfernen -, trocknet anschliessend über MgSO_4 , filtriert, schüttelt oft und kräftig mit gepulverter Aktivkohle durch und filtriert erneut, lässt dann die Petrolätherlösung vom β,β,β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin durch ein 60 cm langes, 18 mm weites Glasrohr, welches mit Al_2O_3 nach Brockmann gefüllt ist, langsam tropfen, so erhält man endlich ein wasserklares, metachloralfreies, neutrales Präparat in 80 proz. Ausbeute.

Das blosse Durchlaufen über Aluminiumoxyd vermindert zwar jeweils die Menge der weissen Masse, genügt jedoch für sich allein nicht, um die Verbindung völlig zu reinigen.

Des weiteren versuchten wir den weissen Schleier mit Hilfe von Polycaprolactam zu absorbieren, was jedoch misslang. Daran anschliessend führten wir eine Destillation über Perlonschnitzel durch, welche ein wasserklares Produkt lieferte. Beim Stehenlassen der Verbindung am Licht trat unter allmählicher Verfärbung nach 5 Wochen wiederum die bekannte weisse Masse auf.

Bei einem erneuten Versuch mit Chloral und Cyclohexylamin setzten wir zusammen mit den ersten 200 ccm Wasser zum Auswaschen des mitentstandenen Chloralhydrats 10 g Perlonschnitzel zu, rührten $\frac{3}{4}$ Stdn. lang kräftig durch und destillierten nach dem Trocknen über 5 g erneuertem Perlon. Jedoch zeigte sich hier ebenfalls wieder einmal mehr das weisse Polymerisationsprodukt, wenn auch zunächst nur in Spuren.

Ein mehrmaliges Durchlaufen durch eine Perlonsäule bringt zwar eine Verbesserung, stellt aber ebensowenig eine ideale Lösung zur Reinigung der Verbindung dar. Unter dem Einfluss von Licht erfolgt nach längerem Stehen Dunkel-färbung mit Abscheidung des unerwünschten Nebenprodukts.

Setzt man das β,β,β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin 17 Stdn. lang intensiv ultraviolettem Licht aus, so wird die Verbindung durch die dabei eintretende Zersetzung fest und schwarz und riecht stark nach Chlorwasserstoff.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass es bisher, trotz aller Bemühungen, nicht gelungen ist, diese Verbindung auf die Dauer einwandfrei klarzuhalten. Fest steht, dass unter dem Einfluss von Sonnenlicht die Bildung des Nebenprodukts sowie die Verfärbung rascher vor sich gehen.

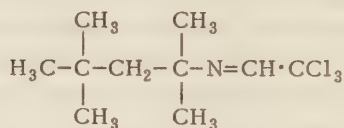
Auf Grund der gemachten Erfahrungen empfehlen wir wenigstens zur zeitweisen Reinhaltung der Verbindung ein dreimaliges Waschen mit jeweils 200 ccm Wasser, Trocknen über geglühtem Magnesiumsulfat, Schütteln mit pulverisierter Aktivkohle (über Nacht stehen lassen!) und daran anschliessendes zweimaliges Durchlaufen durch die bereits vorher erwähnte Al_2O_3 -Säule, nachdem man

vorher von der Aktivkohle abfiltrierte. Ist der Petroläther abgezogen, werden 5 g Perlonschnitzel zugesetzt und die Verbindung darüber destilliert und anschliessend möglichst unter Lichtabschluss aufbewahrt.

Alle hier angeführten Behandlungsweisen wurden in erster Linie am β, β, β -Trichloräthyliden-cyclohexylamin in einer stattlichen Anzahl von Versuchen durchgeführt.

2) β, β, β -Trichloräthyliden-tert. octylamin

1 Mol (= 147.4 g) frisch destilliertes wasserfreies Chloral wird mit 75 ccm Petroläther in einem 500 ccm-Dreihalskolben verdünnt und dazu unter denselben Bedingungen, wie bei der vorhergehenden Verbindung beschrieben, $\frac{1}{2}$ Mol (= 64.6 g) tert. Octylamin, welches vorher über metallischem Kalium gereinigt wurde, gelöst in 60 ccm Petroläther, in derselben Weise, ebenfalls wie früher angegeben, zugetropft. Nach dem Rühren über Nacht und Erwärmen auf dem Wasserbad, wird das Produkt auch dreimal mit 200 ccm Wasser gewaschen, filtriert und über geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Petroläther wird wiederum über eine Kolonne ohne Vakuum abgezogen und daran anschliessend die Verbindung bei Wasserkühlung überdestilliert. Die Ölbadtemperatur beträgt 135° bei einem Siedepunkt von $104-105^{\circ}/12$ mm. Das neutrale Produkt geht restlos klar über und verfärbt sich nach längerem Stehen ohne die Bildung eines Nebenprodukts lediglich etwas ins Gelbliche hin. Vermutlich ist Metachloral in dieser Verbindung löslich. Die Ausbeute beträgt 110 g (= 85% d. Th.).



(V₆₉)

C₁₀H₁₈Cl₃N (258.6)

Ber. C 46.43 H 7.02 N 5.42 Cl 41.13

Gef. C 46.28 H 7.16 N 5.56 Cl 41.05

$$n_D^{20} = 1.4728$$

$$d_4^{20} = 1.0942$$

Atomrefraktion:

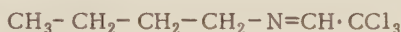
Ber. M_D = 66.598

Gef. M_D = 66.280

3) β, β, β -Trichloräthyliden-n-butylamin

2 Mol (= 294.8 g) frisch destilliertes wasserfreies Chloral werden zusammen mit 150 ccm Petroläther in einen 1-Ltr.-Dreihalskolben gegeben und nach bekannter Vorschrift 1 Mol (= 73.1 g) gereinigtes n-Butylamin, verdünnt mit 75 ccm Petroläther, zugetropft. Nach der üblichen Art der Aufbereitung wird dann am Wasserstrahlvakuum unter guter Wasserkühlung bei einer Ölbadtemperatur von 110° in eine eisgekühlte Vorlage destilliert. Der Siedepunkt beträgt 77-78°/12 mm, die Ausbeute an dem klaren, sich schwach orange färbenden β, β, β -Trichloräthyliden-n-butylamin 167.5 g (= 88.8% d. Th.).

Auch bei dieser Verbindung wurde nach längerem Stehen keine deutlich sichtbare Ausscheidung von Metachloral beobachtet und es liegt daher die Vermutung nahe, dass die Spuren der weissen festen Masse ebenso wie im vorher beschriebenen Versuch in der Verbindung selbst löslich sind.



(V₁₁₂)

C₆H₁₀Cl₃N (202.5)

Ber. C 35.59 H 4.98 N 6.92 Cl 52.53

Gef. C 35.51 H 5.16 N 6.89 Cl 52.15

$$n_D^{20} = 1.4720$$

$$d_4^{20} = 1.1850$$

Atomrefraktion:

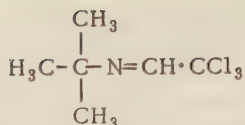
$$\text{Ber. } M_D = 48.125$$

$$\text{Gef. } M_D = 47.857$$

4) β, β, β -Trichloräthyliden-tert. butylamin

1 Mol (= 147.4 g) frisch destilliertes wasserfreies Chloral wird zusammen mit 75 ccm Petroläther in einen 500 ccm-Dreihalskolben gebracht und dazu wie früher $\frac{1}{2}$ Mol (= 36.57 g) gereinigtes tert. Butylamin (Lit. 8) in 40 ccm Petroläther zugetropft. Die weitere Aufarbeitung erfolgt in der gleichen Weise, wie bereits eingangs ausführlich dargelegt. Das β, β, β -Trichloräthyliden-tert. butylamin wird anschliessend bei einer Ölbadtemperatur von 90° und einem Siedepunkt von 57-58°/12 mm unter schwacher Wasserkühlung destilliert. Die Verbindung kristallisiert bereits bei Zimmertemperatur zum grössten Teil aus. Die Ausbeute an neutralem Körper beträgt 75 g (= 80.1% d. Th.).

Nach dem Schmelzen tritt hier wieder die bekannte feste weisse Masse mit in Erscheinung.



(V₁₁₃)

C₆H₁₀Cl₃N (202.5)

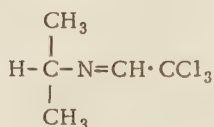
Ber. C 35.59 H 4.98 N 6.92 Cl 52.53

Gef. C 35.68 H 4.96 N 6.62 Cl 52.09

5) β,β,β-Trichloräthyliden-isopropylamin

2 Mol (= 294.8 g) frisch destilliertes wasserfreies Chloral werden zusammen mit 150 ccm Petroläther in einem 1-Ltr.Dreihalskolben vorgelegt. Hierzu tropft man unter den bekannten Versuchsbedingungen 1 Mol (= 59.1 g) gesäubertes Isopropylamin, welches man vorher in 60 ccm Petroläther gelöst hat. Die Destillation liefert unter guter Wasserkühlung bei einer Ölbadtemperatur von 80° und einem Siedepunkt von 72-73°/32 mm eine zunächst wasserklare neutrale Flüssigkeit in einer Ausbeute von 146 g (= 78.56% d. Th.).

Hier wird wieder die Abscheidung von Metachloral beobachtet. Beim β,β,β-Trichloräthyliden-isopropylamin empfiehlt es sich kein grösseres Vakuum als durchschnittlich 30 mm anzulegen, weil sonst, bedingt durch den niedrigen Siedepunkt, die Ausbeute sinkt. Eisgekühlte Vorlagen sind hier dringend erforderlich.



(V₁₁₁)

C₅H₈Cl₃N (188.5)

Ber. C 31.86 H 4.28 N 7.43 Cl 56.43

Gef. C 31.81 H 4.45 N 7.22 Cl 56.60

$$n_D^{20} = 1.4660$$

$$d_4^{20} = 1.2332$$

(Atomrefraktion:)

(Ber. M_D = 43.507)

(Gef. M_D = 42.333)

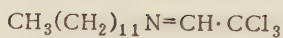
6) β, β, β -Trichloräthyliden-dodecylamin

1 Mol (= 147.4 g) frisch destilliertes wasserfreies Chloral wird zusammen mit 75 ccm Petroläther in einen 1-Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler gebracht. Sodann wird $\frac{1}{2}$ Mol (= 92.7 g) gereinigtes Dodecylamin zunächst in 150 ccm Petroläther am Dampfbad vollkommen gelöst - die vollständige Lösung des Amins erfordert hier eine grössere Menge an Petroläther -, sofort in den Tropftrichter eingefüllt und innerhalb von 5 Minuten in den Kolben zugelassen, um eine Auskristallisation von Amin im Tropftrichter zu vermeiden. Es genügt, das Reaktionsgefäß in einem mit kaltem Wasser gefüllten grösseren Topf zu kühlen. Die weitere Behandlung geschieht analog den schon beschriebenen Verbindungen. Wegen des hohen Siedepunkts von β, β, β -Trichloräthyliden-dodecylamin kann der Petroläther sofort am Wasserstrahlvakuum entfernt werden. Die daran anschliessende Destillation muss unbedingt am Hochvakuum vorgenommen werden, wobei das Ölbad mechanisch gerührt wird und der Kolben sich bis zum seitlichen Ansatzrohr im Ölbad befindet. Eine Kühlung ist nicht mehr erforderlich.

Ölbadtemp. °C	Siedepunkt °C	Druck mm	
138	125	0.03	
140	125.5	"	
141.5	127	"	
142	127.5	"	
144.5	131	"	} gegen Ende der Destillation
146	132	"	
147	133.5	"	

Beim Waschen mit Wasser kann im Scheidetrichter eine Emulsion auftreten, die sich dadurch brechen lässt, dass man das Ganze einige Stunden in einer Kühltruhe stehen lässt.

Die Ausbeute an dem neutralen, etwas gelblichen und mit weissen Schleiern durchzogenen β, β, β -Trichloräthyliden-dodecylamin beträgt 137 g (= 88% d. Th.). Löst man die Verbindung wieder in derselben Menge Petroläther, schüttelt zur Befreiung von Metachloral zunächst einmal mit gepulverter Aktivkohle, filtriert davon ab und lässt das Produkt unter Anlegen des vollen Wasserstrahlvakuums durch die Aluminiumsäule tropfen, spült gut mit Petroläther nach, dann erhält man nach erneuter Destillation ein wasserklares Präparat in einer Ausbeute von ca. 80% d. Th..



(V₁₅₁)

C₁₄H₂₆Cl₃N (314,7)

Ber. C 53.43 H 8.33 N 4.45 Cl 33.80

Gef. C 53.65 H 8.37 N 4.67 Cl 33.46

$$n_D^{20} = 1.4705$$

$$d_4^{20} = 1.0285$$

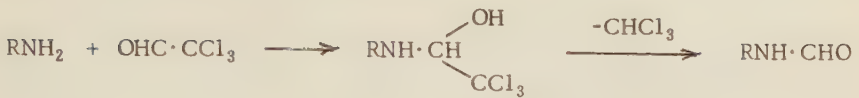
Atomrefraktion:

Ber. $M_D = 85.070$

Gef. $M_D = 85.456$

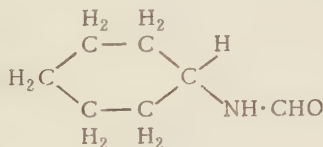
Alle angegebenen Cl-Werte wurden mittels makroanalytischer Methoden bestimmt.

VI. N-FORMYL-AMINE



1) N-Formyl-cyclohexylamin

1 Mol (= 99.17 g) über metallischem Kalium gereinigtes Cyclohexylamin wird in 100 ccm Petroläther gelöst und in einen 1-Ltr.-Dreihalskolben, der mit einem Schlifführer, Tropftrichter und Rückflusskühler versehen ist, vorgelegt. Unter guter Eiskühlung und Rühren lässt man dazu 1 Mol (= 147.4 g) frisch destilliertes, wasserfreies Chloral, welches mit 50 ccm Petroläther verdünnt wird, derart zufließen, dass am Kühler keine weissen Nebel austreten. Zunächst scheidet sich ein immer dicker werdender Kristallbrei des Zwischenaddukts aus, der im weiteren Verlauf wieder zu einer einheitlichen Flüssigkeit wird. Dass es sich hierbei noch nicht um den Formylkörper handelt, bestätigt die Löslichkeit in Petroläther (die Formylverbindung selbst ist darin sowie in Wasser unlöslich.). Nun lässt man über Nacht im schmelzenden Eisbad weiterführen und erwärmt am nächsten Tag das Ganze 1.5 Stdn. auf einem Wasserbad von ca. 60-65° unter Rühren am Rückflusskühler. Danach destilliert man den Petroläther ohne das Anlegen eines Vakuums über eine Kolonne ab, setzt anstelle der Widmerspirale eine Claisenbrücke auf und beginnt unter allmählichem Erhitzen auf dem Ölbad mit Hilfe des Wasserstrahlvacuums zu destillieren. Als bald setzt die Abspaltung von Chloroform ein. Ist diese beendet, wird das volle Vakuum erreicht und der bereits ziemlich reine Formylkörper geht bei einem Siedepunkt von 138.5°/12 mm und einer Ölbadtemperatur von 170° in einer Ausbeute von 124.4 g (= 98.7% d. Th.) über. Für Analysenzwecke sei eine Zweitdestillation empfohlen, welche 120.6 g (= 95% d. Th.) dieses neutralen Stoffes liefert und im Kolben keinen Rückstand mehr hinterlässt. Erstarrungspunkt 34°.



(V₆₂)

C₇H₁₃NO (127.2)

Ber. C 66.09 H 10.30 N 11.01

Gef. C 66.13 H 10.13 N 10.74

$$n_D^{20} = 1.4861$$

$$d_4^{20} = 1.0070$$

VII. BEMERKUNGEN ÜBER DIE GRÖSSE DES INKREMENTS $-N=C\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CCl}_3 \end{matrix}$ (Lit. 29)

Am Schluss dieser Arbeit befindet sich noch eine Tabelle, in der neben den Formeln und Molekulargewichten der in dieser Abhandlung beschriebenen und dargestellten β, β, β -Trichloräthyliden-amine auch deren hier gemessene Refraktionsindices und Dichten aufgeführt sind. Hieraus wurden die in der Spalte R_m aufgeführten Molekular-Refractionen nach der LORENTZ-LORENZschen Formel

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d}$$

berechnet. Diese Werte stimmen nicht sehr gut mit den additiv, aus den Atom-Refractionen (den Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN entnommen) errechneten Werten überein, da sich dort und in der übrigen Literatur für die Gruppierung $-N=CH \cdot CCl_3$ keine Angaben finden. Die Differenzen, wobei R' die additiv ermittelten Mol-Refractionen der angegebenen β, β, β -Trichloräthyliden-amine, ohne die ihnen allen gemeinsame Gruppierung $-N=CH \cdot CCl_3$ darstellen, zeigen jedoch - den Isopropylrest ausgenommen - eine sehr gute Übereinstimmung, so dass deren Mittelwert $R_m = 28.554$ als Gruppenwert für $-N=CH \cdot CCl_3$ angesehen werden kann.

VIII. ANHANG

1) Isocamphan-isothiocyanat-(2)

Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen dieses Senföl aus den verschiedensten Lösungsmitteln umzukristallisieren, gelang es uns schliesslich doch noch, selbiges ohne grössere Verluste zu reinigen.

Zu diesem Zweck gibt man in einen 250 ccm-Rundkolben 50 g rohes Senföl und 75 ccm Ameisensäure (98-100%). Das Ganze wird unter Rühren am Wasserbad bis zum Schmelzen der Verbindung erwärmt. Nun entfernt man das Bad und rührt bis zum Erreichen von Raumtemperatur weiter, wobei sich das Senföl wieder kristallin abscheidet. Sodann saugt man es auf einer Glasfilternutsche G 1 ab, wäscht es mit wenig HCOOH nach und trocknet es auf einem Tonteller während der Nacht im Exsiccator über NaOH. Dabei war ein Verlust von 2.7 g eines braunen, nicht kristallisierenden zähen Öles zu beobachten, das bisher immer den Schmelzpunkt des Senföls um durchschnittlich 10° herabdrückte.

Das verbliebene Isothiocyanat wird nun nochmals wie oben mit 70 ccm HCOOH behandelt und erneut während der Nacht auf einem Tonteller im Exsiccator über NaOH getrocknet. Am andern Tage wird es mehrmals mit einer 10 proz. Soda-lösung zur Entfernung der restlichen Ameisensäure in einer Glasfilternutsche versetzt, zum Abschluss bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen und erneut im Exsiccator über NaOH getrocknet. Nach dieser zweiten Behandlung war lediglich mehr ein Verlust von 0.8 g zu verzeichnen. Das Isocamphan-isothiocyanat-(2) war jetzt fast farblos und zeigte einen Schmelzpunkt von 82-85°.

(V₃₈₆) 3.797 mg Subst., 9.408 mg CO₂, 2.980 mg H₂O

C₁₁H₁₇NS (195.3)

Ber. C 67.64 H 8.77

Gef. C 67.62 H 8.78

Auf Grund unserer Erfahrungen kann das so unter geringen Verlusten gereinigte Isothiocyanat für präparative Zwecke als durchaus rein bezeichnet werden. (Für die Darstellung des Isocamphan-yl-isocyanid-dichlorids ist dieser Reinheitsgrad des Senföles, wie gezeigt wurde, gar nicht erforderlich.)

Lediglich zur Bestimmung des Drehungswinkels hielten wir es für angebracht, das Isothiocyanat noch zweimal aus Äthanol umzukristallisieren.

21 g, vorher mittels HCOOH gereinigtes Isocamphan-isothiocyanat-(2), werden in 45 ccm Äthanol unter Erwärmen gelöst und die Lösung filtriert. Beim allmählichen Abkühlen kristallisiert es sofort wieder aus. Nachdem es über Nacht

in der Kühltruhe stand, wird es abgesaugt, mit sehr wenig kaltem Äthanol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es resultieren 15.5 g Isocamphan-isothiocyanat-(2) vom Schmelzpunkt 83-85°.

Das Einengen der Mutterlauge ergab weitere 3.7 g an Senföl vom Schmelzpunkt 72-75°.

10 g obiger Verbindung wurden erneut aus 15 ccm Äthanol umkristallisiert und erbrachten 7.4 g Isocamphan-isothiocyanat-(2) vom Schmelzpunkt 84-86°.

Beim Eindampfen dieser Mutterlauge wurden weitere 2 g Senföl vom Schmelzpunkt 80-83° isoliert.

Ein Drehvermögen wurde nicht festgestellt.

Eine Umkristallisation des Isothiocyanates für präparative Zwecke erscheint uns wegen der dabei unweigerlich auftretenden hohen Verluste als unzweckmässig.

2) Cyclohexyl-isocyanid-dichlorid

Auch diese Verbindung lässt sich nach der früher beschriebenen Aufarbeitung ohne Zersetzung über metallischem Natrium bei dem dort angegebenen Siedepunkt destillieren. Trotzdem ist es bei diesem Isocyanid-dichlorid unbedingt erforderlich, dass es über wenig Kaliumcarbonat aufbewahrt wird.

$$n_D^{20} = 1.4958$$

$$d_4^{20} = 1.1656$$

3) Isocamphanyl-isocyanid-dichlorid

$$n_D^{20} = 1.5099$$

$$d_4^{20} = 1.1383$$

4) Tert. Octyl-isocyanid-dichlorid

$\frac{1}{2}$ Mol (= 86 g) tert. Octyl-senföl wird in 200 ccm Petroläther unter den bekannten Bedingungen chloriert und das entstandene Isocyanid-dichlorid nach dem Sulfid-Soda-Verfahren aufbereitet. Die Erstdestillation erfolgt in Gegenwart von metallischem Natrium über eine 15 cm lange Kolonne am Hochvakuum, die Zweitdestillation aus einem Claisenkolben ebenfalls wieder über Natrium. In einem mechanisch gerührten Ölbad von ca. 55° geht die Verbindung ohne Rückstand wasserklar in die eiskühle Vorlage über. Der Siedepunkt beträgt 43-44°/0.02 mm, die Ausbeute 86.4 g (= 82.29% d. Th.).

$$n_D^{20} = 1.4659$$

$$d_4^{20} = 1.02895$$

5) 2-Amino-camphan-hydrochlorid

Gemäss der gegebenen Vorschrift wird das rohe Isocamphan-yl-isocyanid-dichlorid sofort mittels eines Äther-Salzsäuregemisches zum Amin-hydrochlorid hydrolysiert. Nach dem völligen Abklingen der Reaktion gibt man 150 ccm Petroläther zu und erwärmt den erstarrten Kolbeninhalt unter Rühren am Rückflusskühler solange, bis sich das Chlorhydrat im Petroläther fein verteilt hat. Über Nacht stellt man den Kolben in eine Kühltruhe und am anderen Tag befreit man das Produkt vom Petroläther, indem man es in eine Extraktionsbülse giesst. Nach sorgfältigem Trocknen über NaOH im Exsiccator wird es dann aus Benzol umkristallisiert. Zu diesem Zweck füllt man z.B. 23 g gut getrocknetes rohes Hydrochlorid in eine Hülse und extrahiert es ca. 2 Stdn. mit 250 ccm Benzol am Soxhlet. Danach wird soviel Benzol (175 ccm) hochdestilliert, dass das Chlorhydrat eben auszukristallisieren beginnt. Jetzt gibt man zur Ausfällung 250 ccm Petroläther zu und kocht 1 Stunde kräftig unter Rückfluss durch. Über Nacht stellt man den Kolben in eine Kühltruhe und saugt am anderen Tage die kristalline Verbindung auf einer Nutsche ab, wäscht mit wenig kaltem Petroläther nach und trocknet das Produkt im Exsiccator über NaOH. Daraus resultieren 22 g an analysenreinem 2-Amino-camphan-hydrochlorid.

(V ₃₈₃)	3.388 mg Subst.,	7.830 mg CO ₂ ,	3.280 mg H ₂ O
	2.891 mg Subst.,	0.194 ccm N ₂ bei 25° und 723 Torr	
C ₁₀ H ₂₀ OClN (189.7)	Ber. C 63.30 H 10.63 N 7.38		
	Gef. C 63.07 H 10.83 N 7.31		

Die erneute Umkristallisation von 17.9 g 2-Amino-camphan-hydrochlorid aus 220 ccm Benzol und anschliessenden Ausfällen desselben mit 250 ccm Petroläther ergab 17.3 g Chlorhydrat.

Ein Drehvermögen wurde auch hier nicht gefunden.

Wie zu ersehen, ist die Umkristallisation des rohen 2-Amino-camphan-hydrochlorids aus Benzol der aus Äther vorzuziehen, weil es erstens wesentlich schneller geht und zweitens die Verbindung ein noch höherer Reinheitsgrad auszeichnet.

Wie danken den Herren Dr. Rudolf Hofmann, Dormagen und Dr. Steinhöfer, Ludwigshafen, sowie den Firmen CHEMISCHE WERKE HÜLS, ESSO AG, FARBWERKE HOECHST AG, Gersthofen und SHELL AG, die uns mit zahlreichen Präparaten in bereitwilliger Weise unterstützt haben.

Für die Ausführung der Analysen gebührt unser Dank den Herren Dr. Alfons Ascherl, Wacker-Chemie Burghausen, Hans Geyer und Helmut Schulz.

Physikalische Messungen zu den β, β, β -Trichloräthyliden-aminen

β, β, β -Trichloräthyliden-amin	Summen- formel	Mol-Gew.	n_D^{20}	d_4^{20}	$R_{\text{gef.}}^{20}$ (1)	R' (2)	$R_m - R'$ (3)	$R_{\text{ber.}}^{20}$ (4)
$C_6H_{11} \cdot N = CH \cdot CCl_3$	$C_8H_{12}Cl_3N$	228.55	1.5024	1.2192	55.360	26.607	28.753	55.161
$(C_3H_7 \cdot N = CH \cdot CCl_3)$	$(C_5H_8Cl_3N)$	(148.49)	(1.4660)	(1.2332)	(42.333)	(14.953)	(27.380)	(43.507)
$C_4H_9 \cdot N = CH \cdot CCl_3$	$C_6H_{10}Cl_3N$	202.52	1.4720	1.1850	47.857	19.571	28.286	48.125
$C_8H_{17} \cdot N = CH \cdot CCl_3$	$C_{10}H_{18}Cl_3N$	258.62	1.4728	1.0942	66.280	38.044	28.236	66.598
$C_{12}H_{25} \cdot N = CH \cdot CCl_3$	$C_{14}H_{26}Cl_3N$	314.73	1.4705	1.0285	85.456	56.516	28.940	85.070

$$(1) R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

(2) R' = der berechnete Wert der Molekular-Refraktion, ohne die Gruppierung $-N=CH \cdot CCl_3$, also bei $C_6H_{11} \cdot N = CCl_3$ nur C_6H_{11}

$$(3) R_m - R' = R_m \text{ für } -N=CH \cdot CCl_3$$

(4) R^{20} = der berechnete Wert der Molekular-Refraktion mit dem Mittelwert der Gruppierung $-N=CH \cdot CCl_3$ (28.554), also bei $C_6H_{11} \cdot N = CH \cdot CCl_3$, $C_6H_{11} + -N=CH \cdot CCl_3$ (Mittelwert = 28.554)

β, β, β -Trichloräthyliden-amine

(N-Amin-chloralimide)

	Siedepunkt	Ausbeute	
2 Mol Chloral + 1 Mol Cyclohexylamin	108-109°/12 mm	191 g	84 % d. Th.
1 Mol Chloral + $\frac{1}{2}$ Mol Cyclohexylamin		95 g	84 %
1 Mol Chloral + $\frac{1}{2}$ Mol tert. Octylamin	104-105°/12 mm	110 g	85 %
2 Mol Chloral + 1 Mol n-Butylamin	77- 78°/12 mm	167.5 g	88.8 %
1 Mol Chloral + $\frac{1}{2}$ Mol n-Butylamin		79.5 g	84.3 %
1 Mol Chloral + $\frac{1}{2}$ Mol tert. Butylamin	57- 58°/12 mm	75 g	80.1 %
2 Mol Chloral + 1 Mol Isopropylamin	72- 73°/12 mm	146 g	78.6 %
1 Mol Chloral + $\frac{1}{2}$ Mol Isopropylamin		72.6 g	76.6 %
1 Mol Chloral + $\frac{1}{2}$ Mol Dodecylamin	125-127°/0.03 mm	137 g	88 %
$\frac{1}{2}$ Mol Chloral + $\frac{1}{4}$ Mol Dodecylamin		68.5 g	88 %

Literaturverzeichnis

- 1) W. Fischer
Dissertation München 1955
- 2) J. Houben-Weyl
Bd. 9, 868 (1955)
- 3) H. H. v. Düssel
Dissertation München 1958
- 4) Eug. Sell u. G. Zierold
Ber. dtsch. chem. Ges. 7, 1228 (1874)
- 5) R. S. Bly, G. A. Perkins und
W. Lee Lewis
J. Am. Chem. Soc. 44, 2896 (1922)
- 6) E. Schmidt, E. Kammerl,
D. Ross u. F. Zaller
A. 594, 233 (1955)
- 7) E. Schmidt, F. Zaller
F. Moosmüller u. E. Kammerl
A. 585, 230 (1954)
- 8) E. Schmidt, W. Striewsky
M. Seefelder u. F. Hitzler
A. 568, 192 (1950)
- 9) H. Jonas
Patent, Farbenfabriken Bayer AG
D. P. 910297 vom 10. 9. 1953
Dissertation München 1959
Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2835 (1913)
- 10) L. Fehr
Dissertation München 1959
- 11) J. Houben u. H. Kaufmann
Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2835 (1913)
- 12) L. S. Luskin, A. J. McFaul
u. G. E. Gantert
J. org. Chem. 21, 1430 (1956)
- 13) G. A. Stein, M. Sletzinger,
H. Arnold, D. Reinhold,
W. Gaines u. K. Pfister
J. Am. Chem. Soc. 78, 1514 (1956)
- 14) J. J. Ritter
US. Patent 2573673 vom 27. 5. 1950
Serial No. 164635
Merck & Co. Inc.
DAS. 1039061 = M. 30689 120 v. 2. 6. 56
18. 9. 58
US. 6. 6. 55 = BE. 548416
= US. 2831027 = Fr. 1153727
Imperial Chemical Industries Limited,
London, Patent 1051862 v. 7. 11. 1956
Schering Aktiengesellschaft, Berlin
Patent 1046038 v. 15. 7. 1957
- 15) K. Pfister u. G. A. Stein
US. Patent 2845458 v. 29. 7. 1958
Serial No. 585939
- 16) G. H. Lang
Imperial Chemical Industries Limited,
London, Patent 1051862 v. 7. 11. 1956
Schering Aktiengesellschaft, Berlin
Patent 1046038 v. 15. 7. 1957
- 17) W. Löchel u. M. Schenk
US. Patent 2845458 v. 29. 7. 1958
Serial No. 585939
- 18) H. Z. Lecher, E. M. Hardy
u. C. L. Kosloski
US. Patent 2845458 v. 29. 7. 1958
Serial No. 585939
- 19) J. H. Moyer, R. Ford,
E. Dennis u. C. A. Handley
Proc. Soc. Exptl. Biol. Med. 90, 402 (1955)
- 20) C. A. Stone, M. L. Torchinana,
A. Navarro u. K. H. Beyer
J. Pharmacol. Exptl. Therap. 117, 169
(1956)
- 21) J. E. Baer, S. F. Paulson,
H. F. Russo u. K. H. Beyer
Am. J. Physiol. 186, 180 (1956)

- 22) G. Bennet, C. Tyler u. E. Zaimis Lancet 1957, II, 218
- 23) J. H. Moyer, S. A. Kinard,
P. K. Conner, C. Caplovitz,
R. Ford, R. L. Herschberger Med. Record and Annals, 49, 390 (1955)
u. E. W. Dennis
- 24) R. E. Schneckloth, A. C. Corcoran
H. P. Dustan und J. H. Page J. Am. Med. Assoc. 162, 868 (1956)
- 25) A. E. Doyle, E. A. Murphy
u. G. H. Neilson Brit. Med. J. 1956, II, 1209
- 26) F. H. Smirk u. E. G. McQueen Brit. Med. J. 1957, I, 422
- 27) P. T. Cottier, J. M. Weller
und S. W. Hoobler J. Lab. Clin. Med. 50, 199 (1957)
- 28) Farbwerke Hoechst AG Patentschrift Nr. 832146, Klasse 120
- 29) W. A. Roth, F. Eisenlohr
u. F. Löwe Refraktrometrisches Hilfsbuch,
Berlin 1952

Lebenslauf

Am 27. März 1929 wurde ich in München als Sohn des im Jahre 1956 verstorbenen Bankvorstandes Fritz Dellmeier und seiner Gattin Mathilde, geb. Gruber, geboren.

Nach dem Besuch der Oberschule in Schwandorf i. Bay. und der Oberrealschule in Weiden/Opf., legte ich dort im Juli 1948 die Reifeprüfung ab.

Mit dem Studium begann ich im Sommersemester 1949 an der Universität München. Durch die unerwartete Erkrankung meines Vaters im Herbst 1951, war ich gezwungen, zwei Semester lang mein Studium zu unterbrechen und ganztätig als Werkstudent zu arbeiten. Im Juli 1953 legte ich die Diplom-Vorprüfung, im Mai 1956 die Diplom-Hauptprüfung für Chemiker, ab. (In den jeweiligen Semesterferien musste ich weiterhin zur Finanzierung meines Studiums arbeiten). Anschliessend begann ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Erich Schmidt vom Mai 1956 bis zum Dezember 1959 mit der Ausführung der Diplomarbeit und vorliegender Dissertation.

